

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD  
**"NANOTEHNIKA"**

Mentor:  
Prof.dr.sc. Mladen Šercer

Luka Alfier

Zagreb, 2008.

## POPIS SLIKA

Slika 2.1.	Shematski prikaz procesa litografije .....	12
Slika 2.2.	Shematski prikaz fotolitografskih koraka s pozitivnim fotootpornikom .....	13
Slika 2.3.	Stupanj debljine sloja i njegova jednolika debljina na svim površinama .....	14
Slika 2.4.	Primjer mikrooblikovanja titana .....	15
Slika 2.5.	Četvero-osna stanica za lasersko mikrooblikovanje tvrtke HAAS .....	16
Slika 2.6.	Shematska ilustracija nano-utisne proizvodnje .....	18
Slika 2.7.	Prikaz rada STM i AFM mikroskopa .....	20
Slika 3.1.	Polisilicijski mikromotor dobiven površinskim mikrooblikovanjem .....	24
Slika 4.1.	Prikaz uzoraka nanocjevčica .....	32
Slika 4.2.	Jednostijena ugljikova nanocjevčica (c-SWNT) .....	32
Slika 4.3.	Višestijena ugljikova nanocjevčica (c-MWNT) .....	34
Slika 4.4.	Primjer uzorka silicijske nanožice .....	36
Slika 4.5.	Demonstracija savitljivosti nanožica .....	37
Slika 4.6.	Mikroelektromehanički motor razvijen u kasnim 1980-tim .....	39
Slika 4.7.	Mikrozupčanici proizvedeni tehnikom mikroobrade peteroslojne polisilicijske površine .....	40
Slika 4.8.	Osjetila tlaka .....	41
Slika 4.9.	Lijeva slika prikazuje optički (MEMS) prekidač za mreže optičkih vlakana; desna slika demonstrira njegovu dimenziju s obzirom na kovanicu od jednog penija .....	42
Slika 4.10.	Primjeri MEMS-a: lijevo je prikazana glava za toplinsko inkjet printanje; desno je prikazan senzor mirisa .....	43
Slika 4.11.	Cijepljenje unutar organizma pomoću medicinskih nanouređaja .....	45
Slika 4.12.	Primjer djelovanja nanouređaja na stanice bolesti .....	46
Slika 4.13.	Primjer upotrebe AFM mikroskopa za prikaz površine kod optičkih diskova .....	51
Slika 4.14.	Shematski prikaz upotrebe AFM mikroskopa kod nanolitografske tehnike.....	52

## POPIS TABLICA

Tablica 4.1.	Karakteristike nanobioloških uređaja i terapijskih platformi .....	47
Tablica 4.2.	Operativni parametri SFA, STM i AFM/FFM mikroskopa .....	50

## POPIS KRATICA

MEMS	- Mikroelektromehanički sustavi
NEMS	- Nanoelektromehanički sustavi
DLP	- Oprema za komercijalnu digitalnu obradu svjetla (e. digital light processing)
DMD	- Digitalni mikrozrcalni uređaji (e. digital micromirror devices)
BIOMEMS	- Biomikroelektromehanički sustavi
DNK	- Deoksiribonukleinska kiselina
RNK	- Ribonukleinska kiselina
STM	- Pretražni mikroskop s tunelnim efektom (e. scanning tunneling microscope)
AFM	- Mikroskop na osnovi sile atoma (e. atomic force microscope)
LIGA	- Proizvodnja konstrukcija putem litografije X – zrakama (g. lithographie galvanoförmung abformung)
HEXSIL	- Proizvodnja konstrukcija pomoću suhog graviranja (e. hexagonal polysilicon)
HARPSS	- Proizvodnja konstrukcija pomoću suhog graviranja (e. high aspect ratio polysilicon and single crystal silicon)
PMMA	- Poli metil-metakrilat
SEM	- Elektro-pretražni mikroskop (e. scanning electron microscope)
TEM	- Mikroskopi s prijenosom elektrona (e. transmission electron microscope)
SPM	- Mikroskopski sustav pretraživanja sondom (e. scanning probe microscope)
CVD	- Kemijsko prevlačenje iz parne faze (e. chemical vapor deposition)
IC	- Integrirani krugovi (e. integrated circuits)
LPCVD	- Kemijsko prevlačenje iz parne faze pri niskom tlaku (e. low-pressure chemical vapor deposition)
PECVD	- Plazmom potpomognuto kemijsko prevlačenje iz parne faze (e. plasma enhanced chemical vapor deposition)
c-MWNT	- Višestijene ugljikove nanocjevčice (e. carbon multiwall nanotubes)
c-SWNT	- Jednostijene ugljikove nanocjevčice (e. carbon singlewall nanotubes)
FFM	- Mikroskopi sile trenja (e. friction force microscope)
SAM	- Mikroskop s akustičkim pretraživanjem (e. scanning acoustic microscope)
SFA	- Aparati za snagu površine (e. surface forces apparatus)

# SADRŽAJ

POPIS SLIKA .....	I
POPIS TABLICA .....	II
POPIS KRATICA .....	III
1. UVOD .....	1
1.1. Pozadina i definicija nanotehnologije .....	1
1.1.1. Pozadina .....	1
1.1.2. Definicija nanotehnologije .....	2
1.1.3. Zašto nano? .....	3
1.2. Instrukcije iz prirode .....	3
1.3. Kemijski pristup .....	4
1.3.1. Od molekularnih građevnih blokova do nanostrukture .....	5
1.3.2. Kemijska sinteza umjetnih nanostrukture .....	5
1.3.3. "Zaključno" promišljanje .....	6
1.4. Primjena u različitim područjima .....	7
1.5. Pitanje pouzdanosti MEMS/NEMS .....	9
2. TEHNIKE IZRADE I PROIZVODNJE NANOSTRUKTURA .....	11
2.1. Proizvodne tehnike .....	11
2.1.1. Litografija .....	11
2.1.2. Nanošenje tankog filma i premazivanje .....	13
2.2. Tehnike proizvodnje za MEMS .....	15
2.2.1. Mikrooblikovanje unutar podloge .....	15
2.2.2. Površinsko mikrooblikovanje .....	16
2.2.3. Mikrooblikovanje za velike dimenzijske omjere (duljina/širina) .....	16
2.3. Nanoproizvodne tehnike .....	17
2.3.1. Litografija s e-snopom i nano-utisna proizvodnja .....	17
2.3.2. Tehnike skeniranja sondom .....	19
2.3.3. Proizvodnja samomontažom i predloškom .....	20
3. MATERIJALI .....	22
3.1. Siliciji .....	22
3.1.1. Monokristalni silicij .....	23
3.1.2. Polisilicij .....	23
3.1.3. Silicijev dioksid .....	24
3.1.4. Silicijev nitrid .....	25

3.2.	Materijali na osnovi germanija .....	25
3.3.	Metali .....	26
3.4.	Poluvodiči u agresivnim atmosferama .....	26
3.5.	Dijamant .....	27
3.6.	GaAs, InP .....	27
3.7.	Feroelektrični materijali .....	27
3.8.	Poliimid .....	28
3.9.	Parilen .....	28
3.10.	Budući trendovi .....	29
4.	UREĐAJI I PRIMJENA .....	30
4.1.	Ugljikove nanocjevčice .....	30
4.1.1.	Ustroj ugljikove nanocjevčice .....	32
4.1.2.	Sinteza ugljikove nanocjevčice .....	33
4.1.3.	Primjena ugljikovih nanocjevčica .....	33
4.1.4.	Sadašnja primjena .....	34
4.1.5.	Očekivane primjene povezane uz apsorpciju .....	35
4.2.	Nanožice .....	35
4.3.	MEMS/NEMS – uređaji i primjena .....	38
4.3.1.	MEMS uređaji i aplikacije .....	41
4.3.1.1.	Osjetila tlaka .....	41
4.3.1.2.	Inercijski senzori .....	41
4.3.1.3.	Optički MEMS .....	42
4.3.1.4.	Bežični MEMS .....	43
4.3.2.	NEMS uređaji i aplikacije .....	44
4.4.	Terapijska nanotehnologija .....	44
4.4.1.	Korist i opseg terapijskih nanouređaja .....	47
4.4.2.	Primjena za nanoterapijske uređaje .....	48
4.4.3.	Prepreke u praksi i razvijanju terapijskih nanouređaja .....	48
4.5.	Mikro/nanotribologija .....	49
5.	DRUŠTVENO - ETIČKE IMPLIKACIJE .....	53
6.	ZAKLJUČAK .....	56
7.	LITERATURA .....	57

# 1. UVOD

## 1.1. Pozadina i definicija nanotehnologije

### 1.1.1. Pozadina [1]

Na Kalifornijskom Institutu za Tehnologiju, 29. prosinca 1959, američki fizičar, a nešto kasnije i nobelovac (1965) Richard P. Feynman je održao govor na godišnjem sastanku *Američkog udruženja fizičara*, govor koji je bio začetak niza znanstvenih predavanja tijekom dvadesetog stoljeća pod nazivom *Postoji mnogo prostora na dnu*. Na tom predavanju, on je prezentirao tehničku viziju ekstremne minijaturizacije, nekoliko godina prije nego je riječ čip službeno postala dio rječnika i leksikona, te je govorio o problemu rukovanja i upravljanja stvarima u malom mjerilu. Vodeći se već postojećim fizikalnim zakonima i koristeći isključivo prirodne mehanizme, Feynman je zamislio tehniku koja stvara nanoobjekte izgrađujući ih atom po atom, odnosno molekulu po molekulu.

Od 1980. godine mnogi izumi i otkrića u proizvodnji nanoobjekata postali su dokazi njegovoj viziji. Prepoznavši potencijal, *Nacionalno vijeće za znanost i tehnologiju* Bijele kuće je stvorilo Integriranu radnu skupinu za *nanoznanost, inženjerstvo i tehnologiju* 1998. godine. U siječnju 2000. godine govorom na istom institutu, bivši predsjednik William J. Clinton govorio je o uzbudljivoj budućnosti nanotehnike i općenitije, važnosti širenja istraživanja na području znanosti i tehnologiji u nanomjerilu. Kasnije tog mjeseca, on je najavio u svojem obraćanju javnosti, ambicioznih 497 milijuna američkih dolara proračuna u 2001. godini, namijenjene multi-agenciji *National Nanotechnology Initiative*, te je to proglasio jednom od ključnih prioriternih stavki u sferi znanosti i tehnologije. Cilj ove inicijative je stvaranje koalicije u kojoj će akademska zajednica, privatni sektor i lokalne, državne i savezne vlade raditi zajedno kako bi ubrzali razvoj nanoznanosti i nanoinženjeringa, te kako bi mogli odrediti eventualni nanotehnološki potencijal u okviru socijalnih i ekonomskih mogućnosti.

Nanotehnologija doslovno znači bilo koja tehnologija u izvedbi u nanomjerilu koja ima upotrebu u stvarnom svijetu. Ona obuhvaća proizvodnju i primjenu fizikalnih, kemijskih i bioloških sustava u mjerilu od pojedinačnih atoma ili molekula do submetarskih dimenzija, kao i integraciju ostvarenih nanostrukture u veće sustave. Nanotehnologija, nadalje, je vjerojatno imala dubok utjecaj na svjetsko gospodarstvo i društvo u ranom dvadeset i prvom stoljeću, zajedno s poluvodičkom tehnologijom, informacijskom tehnologijom, ili staničnom i molekularnom biologijom. Znanstvena i tehnološka

istraživanja u nanotehnologiji obećavaju proboje u područjima kao što su materijali i proizvodnja, nanoelektronika, medicina i zdravstvo, energetika, biotehnologija, informacijska tehnologija, i nacionalna sigurnost.

### 1.1.2. Definicija nanotehnologije [1] [2]

Kemijska sinteza je spontana samo-montaža molekularnih grozdova (molekulno samospajanje) iz jednostavnih reagensa u cjelinu ili bioloških molekula (npr. deoksiribonukleinska kiselina) koje se koriste kao građevni blokovi za proizvodnju trodimenzionalne nanostrukture, uključujući i kvantne točke (nanokristale) proizvoljnih promjera (oko 10 do 10<sup>5</sup> atoma). Različite tehnike podtlačnog nanošenja i kemijske plazma tehnike rabe se za izradu višeslojnih nanokompozita i nanocjevčica. Atomi upravljane strukture su proizvedene pomoću rasta kristala molekulnim snopom i rasta organsko-metalnih kristala u parnoj fazi. Mikro i nanosustavne komponente izrađuju se koristeći *top-down* (odozgo prema dolje) litografsku i nelitografsku tehniku izrade u opsegu veličina od mikrometra do nanometra. Kontinuirana poboljšanja u litografiji za upotrebu u proizvodnji nanokomponenta rezultirala su dobivanjem linija širine manjih od 10 nanometara kod eksperimentalnih prototipova.

Polje nanotehnologije, uz proizvodnju nanosustava, pruža poticaj za razvoj eksperimentalnih i računalnih alata. Mikro i nanosustavi uključuju mikro/nanoelektromehaničke sustave (MEMS / NEMS) (npr. osjetila, aktuatori i minijturni sustavi sačinjeni od funkcija za prikupljanje, obradu i/ili izračunavanje), mikromehatronika, elektro-optika, mikrofluidi, i sustavi integracije. Ti sustavi mogu kontrolirati, utjecati i funkcionirati pojedinačno u mikromjerilu ili u grupi radi generiranja efekata u makromjerilu.

Tržište mikrosustava u 2000. godini je vrijedilo oko 15 milijardi USD, a projicirana godišnja stopa rasta je 10 – 20 %. U budućnosti se očekuje njeno povećanje od preko 100 milijardi USD i to već do kraja ovog desetljeća. Tržište nanosustava u 2001. godini je bilo oko 100 milijuna američkih dolara i očekuje se njeno povećanje za više od 25 milijardi dolara do kraja ovog desetljeća. Zbog širokoupornosti prirode ovih sustava, i njihovog značajnog utjecaja na komercijalnu i vojnu uporabu, oprezni kapitalisti,



industrija i savezna vlada pokazali su poseban interes za ubrzanjem rasta na ovom polju. Mikro i nanosustavi vjerojatno će biti sljedeći logički korak u "silicijskoj revoluciji."

### 1.1.3. Zašto nano? [2]

Prefiks nano u svijetu nanotehnologije znači milijarditi dio metra ( $1 \times 10^{-9}$ ). Nanotehnologija se bavi različitim uređajima i strukturama koji su raspona veličina milijarditog dijela metra. Otkriće novih materijala, procesa i pojava u nanomjerilu, kao i razvoj novih eksperimentalnih i teorijskih metoda za istraživanje će pružiti svježije mogućnosti za razvoj inovativnih nanosustava i nanostrukturiranih materijala. Od nanosustava se očekuje da će pronaći razne jedinstvene aplikacije. Nanostrukturirani materijali mogu se proizvesti s jedinstvenim svojstvima i nanostrukturama. Od ovog polja se očekuje da otvori novi svemir u znanosti i tehnologiji.

## **1.2. Instrukcije iz prirode [1] [3]**

Nanotehnologija jest nova riječ, ali to nije u potpunosti novo polje znanosti. Priroda ima mnogo stvari i procesa koji djeluju od mikro do nanomjerila. Razumijevanje tih funkcija može nas dovesti do oponašanja i proizvodnje nanouređaja i nanomaterijala.

Prije milijardu godina, molekula je započela organiziranje u kompleksne strukture koje bi mogle održati život. Fotosinteza koristi sunčevu energiju za održavanje biljnog svijeta. Molekulni spojevi su prisutni u biljkama, koje uključuju molekule koje upijaju svjetlo (primjer klorofila). Te strukture hvataju energiju svjetla, te ga pretvaraju u kemijsku energiju koja pokreće biokemijske strojeve biljnih stanica. Živi organi koriste kemijsku energiju u tijelu. Flagella, jedna vrsta bakterije, rotira više od 10 000 okretaja po minuti. Ovo je primjer biološkog molekulnog stroja. Motor flagelle upravljan je protokom protona uzrokovanim razlikom elektrokemijskog potencijala preko membrana. Promjer ležišta je oko 20 - 30 nm s procijenjenom prazninom od oko 1 nm.

U kontekstu tribologije, neki biološki sustavi imaju anti-adhezijske površine. Prvo, mnogi biljni listovi (kao što je lotosov list) su pokriveni jedinstvenim dlačicama (ne upijaju vodu), koje se sastoje od mješavine velikih ugljikovodičnih molekula koje imaju jaku

postojanost na zadržavanje vode. Drugo, površina ima jedinstvenu hrapavost. Dokazano je da za neke površine listova, hrapavost glatke površine lista smanjuje vlažnost, koja se očituje u većem kontaktnom kutu kapljice vode na takvim površinama.

### 1.3. Kemijski pristup

Sastavne komponente konvencionalnih uređaja načinjene su od krunijih materijala oslanjajući se na fizikalne metode. Ovaj *top-down pristup*<sup>1</sup> (odozgo prema dolje pristup) gradbenih blokova postaje sve izazovniji kako se dimenzije ciljane strukture sve više približavaju nanostupanjskim. Naime, mali molekulni građevni blokovi spojeni su u cilju proizvodnju nanostrukture s definiranom geometrijom i specifičnim funkcijama. Postaje očito da prirodni *bottom-up pristup*<sup>2</sup> (odozdo prema gore pristup) za funkcionalne nanostrukture može biti uporabljen za proizvodnju umjetnih molekula s nanostupanjskim dimenzijama i željenim svojstvima. Štoviše, počinju se razvijati primjeri umjetnih nanoheliksa, nanocjevčica i molekulnih motora. Neki od tih fascinantnih kemijskih sustava imaju zanimljiva elektrokemijska i fotokemijska svojstva koja se mogu iskoristiti za upravljanje kemijskim, električnim i optičkim signalima na molekularnoj razini. Većina tih kemijskih sustava, međutim, oslanja se na skupno adresiranje da bi izvršilo kombinirani i sekvencijalni sklop logičkih operacija. Bitno je razvijati metode za reprodukciju tih korisnih funkcije u čvrste konfiguracije. [1]

Ovi izazovni ciljevi potiču dizajn pametnih uređaja koji koriste male spojeve organskih molekula s makrostupanjskim i nanostupanjskim elektrodama. Ovim strategijama već su proizvedeni osnovni primjeri dioda, preklopnika i tranzistora na osnovi funkcionalnih molekulnih komponenti. Brz i kontinuirani napredak ovog istraživanja će dovesti do cjelokupnog "naraštaja" uređaja na bazi molekula što bi moglo naposljetku dovesti do korisnih primjena u različitim područjima, od biomedicinskih istraživanja do informacijske tehnologije. [8]

---

<sup>1</sup> *Top-down pristup* je u osnovi razbijanje sustava radi dobivanja uvida u njegove sastavne podsustave. Prvo se definira pregled sustava nakon čega se svaki podsustav razloži na svoje sastavne dijelove dok se čitava specifikacije ne svede na osnovne elemente.

<sup>2</sup> *Bottom-up pristup* je u osnovi povezivanje partikularnih dijelova (podsustava) kako bi se dobio uvidi u opću sliku (krajnji proizvod, sustav). Prvo se navode osnovni elementi koji se potom povezuju u veće podsustave dok se na kraju ne dođe do krajnjeg oblika.

### 1.3.1. Od molekularnih građevnih blokova do nanostruktura [1]

Priroda efikasno gradi nanostrukture oslanjajući se na kemijske procese. Sitni molekularni gradbeni blokovi sastavljeni su sa znatnim stupnjem strukturalne kontrole i sa različitim nanostupanjskim materijalima definiranog oblika, svojstava i funkcija. U suprotnosti s *top-down* fizikalnom metodom, male komponente su povezane za izradu većih predmeta u tim *bottom-up* kemijskim strategijama. Postaje očito da ograničenja *top-down* pristupa za umjetne nanostrukture može biti prevladana korištenjem prirodnog *bottom-up* procesa.

"Doista, počinjemo zamjećivati lijepe i maštovite primjere molekularno bazirne strategije za proizvodnju kemijskih nanostupanjskih gradbenih blokova za funkcionalne materijale i inovativne uređaje." [1]

### 1.3.2. Kemijska sinteza umjetnih nanostruktura [1] [2]

Priroda izrađuje komplekse nanostrukture oslanjajući se na jednostavne kriterije i relativno malu raznolikost molekularnih gradbenih blokova. Robusne kemijske poveznice spajaju osnovne komponente u kovalentne okvire. Nekovalentne interakcije utvrđuju trodimenzionalni raspored i ukupan oblik ostvarenog sklopa. Veliki broj jedinstvenih kombinacija sposobnih za duge sekvence kemijski povezanih gradbenih blokova omogućuju pristup do ogromnih baza podataka nanostupanjskih biomolekula.

Moderna kemijska sinteza je znatno evoluirala tijekom posljednjih nekoliko desetljeća. Dostupni su eksperimentalni postupci za povezivanja molekularnih komponenata na razini pikometra. Razvilo se mnoštvo sintetskih shema koje potiču stvaranje kemijskih veza između odabranih atoma u reakcijske molekule. Nadalje, golem napredak kristalografskih i spektroskopskih tehnika osigurao je djelotvorne i pouzdane alate za direktno ispitivanje strukturnih obilježja umjetnih anorganskih i organskih spojeva. Slijedi da se konstruirane molekule sa traženim oblikom i dimenzijama mogu sada pripremati u laboratoriju oslanjajući se na mnoge trikove za kemijsku. Visoki stupanj sofisticiranosti postignut u ovoj zoni istraživanja postaje mogućnost uspješnog kopiranja strategija prirode da proizvode kemijske nanostrukture.

### 1.3.3. "Zaključno" promišljanje [1] [8]

Priroda gradi nanostrukturne biomolekule oslanjajući se na visoko modularni pristup. Mali gradbeni blokovi povezani su robusnim kemijskim vezama kako bi generirali duge strukture ponavljajućih jedinica. Sinergija mnoštva privlačnih nadmolekularnih sila određuje trodimenzionalni raspored rezultirajućih polimernih lanca i kontrolira spajanje nezavisnih dijelova u jednu dobro definiranu jedinicu. Nukleidne kiseline i proteini su dva predstavnika klase biomolekula spojenih sa podnanometeraskom preciznošću kroz suptilan raspored kovalentnih i nekovalentnih veza počevši od relativno male količine nukleotidnih gradbenih blokova i gradbenih blokova aminokiselina. Snaga kemijske sinteze nudi mogućnost kopiranja prirodnog modularnog pristupa nanostrukturiranju materijala.

Praćenjem ustanovljenih eksperimentalnih protokola, mali molekulni gradbeni blokovi mogu se povezati zajedno oslanjajući se na kontroliranu formaciju kovalentnih veza između projektiranih funkcionalnih skupina. Doista, spiralne, cijevne i visoko račvaste nanostrukture su sve pripremljene i već iskorištavaju ove opće strategije i sinergizam kovalentnih i nekovalentnih veza. Kemijska izgradnja nanostupanjskih molekula iz modularno gradbenih blokova također nudi mogućnost za inženjering specifičnih svojstava u dobivenim sklopovima. Konkretno, elektroaktivne i fotoaktivne fragmente može se integrirati u jednu molekulu. Mogućnost tih funkcionalnih sposobnosti subjedinica da prihvate/otpuste elektrone i fotone može biti iskorištena za dizajn nanostupanjskih elektronskih i fotonskih uređaja. Naime, molekule koje odgovaraju na električnu i optičku stimulaciju proizvodeći prepoznatljiv odziv već su načinjene. Ovi kemijski sustavi mogu biti zaposleni da kontroliraju odnos između ulaznih i izlaznih signala na molekularnoj razini. Izvanredni primjeri materijala i uređaja na molekularnoj osnovi koji su trenutno dostupni pokazuju veliki potencijal i budućnost za ovo područje istraživanja. U ovoj fazi, jedino ograničenje koje je ostalo za oblikovanje funkcionalnih molekula je mašta sintetskih kemičara.

Sve vrste molekulnih gradbenih blokova sa skrojenim dimenzijama, oblicima i svojstvima su više ili manje dostupne uz pomoć moderne kemijske sinteze. Sada su glavni izazovi (1) ovladati i usavršiti operativna načela uređaja koji se jesu i koji će se i dalje sklapati i (2) proširiti i poboljšati dostupne strategije izrade. Kako se nastavljao skupljati daljnji uvid u ovu "predmetnicu", oblikovanje kriterija za široku raznolikost

uređaja na osnovi molekula će se poboljšavati. Nije nerealno predvidjeti evoluciju cijelog naraštaja nanostupanjskih uređaja, temeljenih na proizvedenim molekularnim komponentama, koje će naći primjene u različitim poljima, raspona od biomedicinskih istraživanja do informacijske tehnologije. Možda priroda može još jednom rasvijetliti put, ne samo da poduči kako sintetizirati nanostrukturne molekule, nego kako ih i koristiti. Nakon svega, priroda je prepuna primjera izuzetno sofisticiranih uređaja na osnovi molekula. Od sićušnih bakterija do viših životinja, svi smo zbirka uređaja na osnovi molekula.

#### **1.4. Primjena u različitim područjima [1] [3]**

Znanost i tehnologija nastavljaju se kretati prema naprijed u proizvodnji mikro/nanouređaja i sustava moguće primjene u raznim industrijama i medicini. Raspon mikroelektromehaničkih sustava (MEMS) se povećao od kojih se neki i komercijalno koriste. Različitost osjetila koristi se u industrijskim, potrošačkim i biomedicinskim primjenama. Razne mikrostrukture ili mikrokomponente se koriste u mikroinstrumentima i drugim industrijskim primjenama, kao što su mikrozrcalni nizovi. Dva od najvećih *hit* industrijskih primjena su uređaji za mjerenje ubrzanja (oko 85 milijuna jedinica u 2002.) i digitalni mikrozrcalni uređaji (oko 400 milijuna dolara od prodaje u 2001.).

Integrirani silicijski čipovi za mjerenje ubrzanja rabljeni su u tehnici otvaranja zračnih jastuka koji se ugrađuju u automobile od 1991. Akcelerometarska tehnika je kotirala kao industrija oko milijardu dolara u 2001. godini, u kojoj je dominirao *Analog Devices* koju slijede *Motorola* i *Bosch*. Oprema za komercijalnu digitalnu obradu svjetla (DLP, e. digital light processing) korištenjem digitalnih mikrozrcalnih uređaja (DMD, e. digital micromirror devices) pokrenuta je 1996. u tvrtki *Texas Instruments* za digitalne projekcije prikazivanja u prijenosnim i kućnim kino projektorima, kao i projekcijskim televizorima. Više od 1,5 milijuna projektoru bilo je prodano prije 2002. Druge velike industrijske primjene uključuju osjetila za tlak, glave inkjet pisača i optičke prekidače. Elektro-osjetljiva osjetila na osnovi silicija za razne tlakove razvijana za motore, pokrenuta su 1991. od strane tvrtke *Nova – Sensor*. Njihova godišnja prodaja bila je oko 25 milijuna jedinica u 2002. Godišnja prodaja glava inkjet pisača s funkcionalnim

komponentama u mikromjerilu iznosi oko 400 milijuna jedinica u 2002. Kapacitativna osjetila za mjerenje tlaka u gumama pokrenuta su od strane *Motorole*.

Ostale primjene uređaja MEMS uključuju kemijska osjetila, osjetila plina, infracrvene detektore i žarišna polja za promatranje Zemljine ravnine, svemirsku znanost i primjenu u obrani od raketa, pikosatelita za primjenu u svemiru, te razni hidraulički, pneumatski i ostali potrošački proizvodi. MEMS uređaji također se primjenjuju u sustavima za magnetsko spremanje podataka, gdje su se razvili za visoku gustoću snimanja magnetskih diskova.

Biomikroelektromehanički sustavi (BIOMEMS) se sve više rabe u komercijalnim i obrambenim primjenama. Primjena BIOMEMS-a uključuje biofluidne čipove (inače poznati kao mikrofluidni čipovi ili jednostavno biočipovi) za kemijske i biokemijske analize (bioosjetila) u medicinskoj dijagnostici (na primjer, deoksiribonukleinska kiselina (DNK), ribonukleinska kiselina (RNK), proteini, stanice, krvni tlak) i implantirane unose farmaceutskih lijekova. Bioosjetila, također naziva *laboratoriji-na-čipu*, integriraju lako rukovanje, odvajanje, otkrivanje i analizu podataka na jednoj platformi. Bioosjetila su konstruirana kako bi otkrila bilo jedan ili cijelu klasu (bio)kemikalija ili sustav na razini analitičkih mogućnosti za široki spektar (bio)kemijske vrste poznati kao potpuni mikro analitički sustavi ( $\mu$ TAS). Čipovi se oslanjaju na mikrofluidnost i uključuju rukovanje sitnim količinama fluida u mikrokanalima koristeći mikrovalove za razne analize. Testni fluid je upumpan u čip općenito koristeći vanjsku pumpu za analize. Neki su čipovi projektirani s integriranom elektrostatičnom poticanom membranskom mikropumpom. Čipovi na osnovi silicija za mjerenje i praćenje krvnog tlaka uvedeni su početkom 1990-ih od strane *Nova - Sensor* (oko 20 milijuna jedinica u 2002.). Različita bioosjetila proizvedena su od strane raznih tvrtki, uključujući i *ACLARA*, *Agilent Technologies*, *Calipertech* i *I-STAT*.

Nakon tragedije 11. rujna 2001., zabrinutost zbog biološkog i kemijskog ratovanja dovela je do razvoja ručnih jedinica s biokemijskim osjetilima za otkrivanje klica bioloških, kemijskih ili nervnih agensa za zaštitu podzemnih željeznica, zračnih luka, vodovoda, i stanovništva. Ostale BIOMEMS aplikacije uključuju minimalno invazivnu kirurgiju, kao što je endoskopska kirurgija, laserska angioplastika i mikroskopska kirurgija. Umjetni organi za implataciju također mogu biti proizvedeni. Mikroinstrumenti i mikromanipulatori rabe se za micanje, pozicioniranje sonda, uzoraka i karakterističnih

predmeta u nanomjerilu. Minijaturizirana analitička oprema uključuje plinsku kromatografiju i masenu spektrometriju. Ostali instrumenti uključuju mikroSTM, gdje STM znači pretražni mikroskop s tunelnim<sup>3</sup> efektom (e. scanning tunneling microscope).

Primjeri nanoelektromehaničkih sustava (NEMS) uključuju nanokomponente, nanouređaje, nanosustave i nanomaterijale, kao što su mikro nosive zrake s integriranim oštrim nanovrhovima za STM i mikroskopiju na osnovi sile atoma (AFM, e. atomic force microscopy), AFM zrake za pohranu podataka, AFM savjeta za nanolitografiju, za tiskanje molekula, bioloških (DNK) motora, molekulnih zupčanika, molekulno debelih filmova nanočestice, (npr., nanomagnetske čestice u magnetnom mediju), nanožice, ugljikove nanocjevčice, kvantne žice, kvantne kutije i kvantne tranzistore.

BIONEMS uređaji uključuju nanobioosjetila - mikrozrake silicijskih nanožica, veličine otprilike nekoliko nm koje se saviju. Pomoću njih otkrivamo čak i promjene u jednoj biološkoj molekuli, kao što su DNK ili proteini. Nanocjevčice se koriste za nanostrukturane materijale, kao što su uređaji za fuziju kralježnice, rast organa i rast umjetnih tkiva pomoću nanovlakana.

Nanoelektronika može se rabiti za izgradnju računalne memorije, koristeći pojedinačne molekule ili nanocjevčice za pohranu bita informacija kao i molekulne sklopke, molekulne ili nanocijevne tranzistore, nanocijevne ravne ekrane, nanocijevne integrirane sklopove, nanoskopne lasere i nanocjevčice kao elektrode u ćelijama baterija.

### **1.5. Pitanje pouzdanosti MEMS/NEMS [1] [2]**

Pojavljuje se rast potreba za multidisciplinarno orijentiranim sustavima proizvodnje mikro/nanouređaja. To se može jedino postići kroz uzajamno prožimanje ideja iz različitih disciplina i sustavni protok informacija i ljudi među istraživačkim grupama. Opći mogući mehanizmi pogreške za MEMS/NEMS koji trebaju biti usmjereni u pravcu povećanja pouzdanosti su: adhezija, trenje, habanje, lom, zamor i onečišćenje. Površina mikro/nanoobrađenih struktura često uključuje glatku i kemijski aktivnu

---

<sup>3</sup> Kada provodljivi vrh dođe dovoljno blizu metalne ili poluvodičke površine, stvara se prednapon koji omogućuje prolaz elektrona kroz vakuum između vrha i površine.

površinu. Zbog velike površine u usporedbi sa volumenom u MEMS/NEMS uređajima su posebno skloni visokim statičkim trenjima u normalnom radu. Lom se pojavljuje kada je opterećenje na mikrouređaju veće od snage materijala. Lom izaziva ozbiljnu zabrinutost po pitanju pouzdanosti, posebno za krhke materijale koji su korišteni u izgradnji tih komponenti, budući da može odmah ili na kraju dovesti do katastrofalnih kvarova.

Za manje krhke materijale, konstanto opterećenje kroz dugo razdoblje dovodi do zamora materijala koje pak na kraju dovodi do razbijanja i uništavanja uređaja. U načelu, takav način pogrešaka u procesu rada je relativno lako uočiti i jednostavno predvidjeti. Međutim, svojstva materijala tankih filmova se često ne znaju, što otežava predviđanje zamora te dovodi do veće sklonosti pojavi pogrešaka.

Mnogi MEMS/NEMS uređaji djeluju u blizini njihova toplinskog ograničenja. Može doći do pojave rizičnih pukotina koje mogu uzrokovati kvarove, posebno kod slabijih struktura kao što su membrane ili nosači. Toplinsko naprezanje i opuštanje uzrokovano toplinskim varijacijama može uzrokovati delaminaciju i zamor materijala u nosačima. Kod velikih promjena temperatura, kao što je vidljivo u svemirskom okolišu, bimetalne grede će isto iskusiti savijanje zbog neprilagođene koeficijenta toplinske stpljivosti. Ambalaža je jedan veliki problem. Onečišćenja koja će se vjerojatno dogoditi u ambalaži i tijekom pohrane, može također snažno utjecati na pouzdanost MEMS/NEMS. Na primjer, jedna čestica prašine koja sleti na jednu od elektroda combo pogona može uzrokovati katastrofalni kvar. Očito studija određivanja i supresija aktivnih mehanizama pogrešaka koji utječu na ovu novu i obećavajuću tehnologiju su kritične za visoku pouzdanost MEMS/NEMS i određivanja faktora u uspješnosti praktične primjene.

Poznato je da su mehanička svojstva u ovisnosti od veličine uzoraka. Vrednovanje mehaničkih svojstava struktura u nanometarskom mjerilu provedeno je kako bi se projektiralo pouzdane sustave, jer dobra mehanička svojstva su od ključne važnosti u takvim primjenama. Neka od svojstava koja su od važnosti su: Youngov modul elastičnosti, tvrdoća, savijna čvrstoća, otpor na lom, zamor. Metoda konačnih elemenata je primijenjena da bi se proučili efekti površinske hrapavosti i ogrebotina na naprezanja u nanostrukturama. Kada su nanostrukture manje od osnovnih fizikalnih dužina mjerila, klasična teorija više se ne može primijeniti i novi "fenomeni" se mogu pojaviti. Molekulna mehanika rabi se za simuliranje ponašanja nanostvari.



## 2. TEHNIKE IZRADE I PROIZVODNJE NANOSTRUKTURA

### 2.1. Proizvodne tehnike

U ovom poglavlju obradit će se razne mikro/nanoproizvodne tehnike korištene u izradi struktura u širokom rasponu dimenzija (mm-nm). Počevši s nekom od najučestalijih mikroproizvodnih tehnika (litografija, nanošenje i graviranje), predstaviti će se i niz mikroproizvodnih i MEMS tehnika koje se mogu rabiti kako bi se proizvele mikrostrukture sve do  $\sim 1 \mu\text{m}$ . Ove tehnike stekle su odgovarajuću razinu zrelosti kako bi mogle omogućiti različitost komercijalnih proizvoda osnovanih na MEMS uređajima (osjetila za tlak, akcelerometri, giroskopi, itd.). [2]

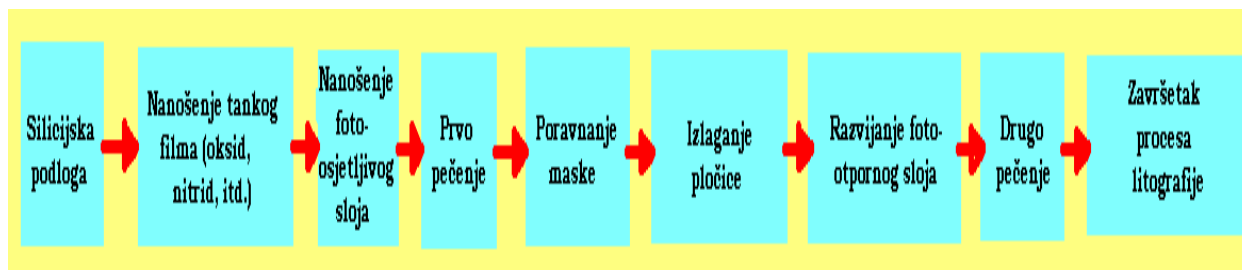
Prije nekog vremena, nanometarske strukture privlačile su ogroman interes, uglavnom zbog svojih jedinstvenih električkih, magnetskih, optičkih, toplinskih i mehaničkih svojstava, koja su mogla dovesti do različitih elektronskih, fotonskih i osjetilnih uređaja izvrsnih svojstava u odnosu na njihove makrouređaje. Iako se e-snop i druge visoko ralučive litografije se mogu primjeniti u svrhu proizvodnje nanometarskih struktura, njihova svojstva i cijena može onemogućiti njihovu širu primjenu. To je prisililo znanstvenike da istraže alternativu i potencijalno superiorne tehnike kao što su deformacijski inženjering, samo-sklapanje i nano-utisnu litografiju. Među tim, samosklapanje je najobećavajuća metoda, zbog svoje niske cijene i mogućnosti proizvodnje nanostrukture u različitim dužinskim mjerilima. [1]

Nedavne inovacije na području mikro, odnosno nano proizvodnje stvorile su jedinstvenu priliku za proizvodnju struktura u rasponu dimenzija od nanometra do milimetra. [1]

#### 2.1.1. Litografija [1]

Litografija je tehnika koja se rabi za prijenos računalno generiranih uzoraka na podlogu (silikon, staklo, itd.). Taj uzorak se kasnije koristi za ugraviranje podslojnog tankog filma (oksid, nitrid, itd.) za razne namjene (premazivanje, graviranje, itd.). Iako je fotolitografija (litografija s pomoću ultravioletnog (UV) izvora svjetla) daleko najupotrebljivanija u tehnici litografije u mikroelektronskoj proizvodnji, dok je litografija elektronskom zrakom (e - zraka) alternativa koja je privukla znatnu pozornost u MEMS i nanoproizvodnim područjima.

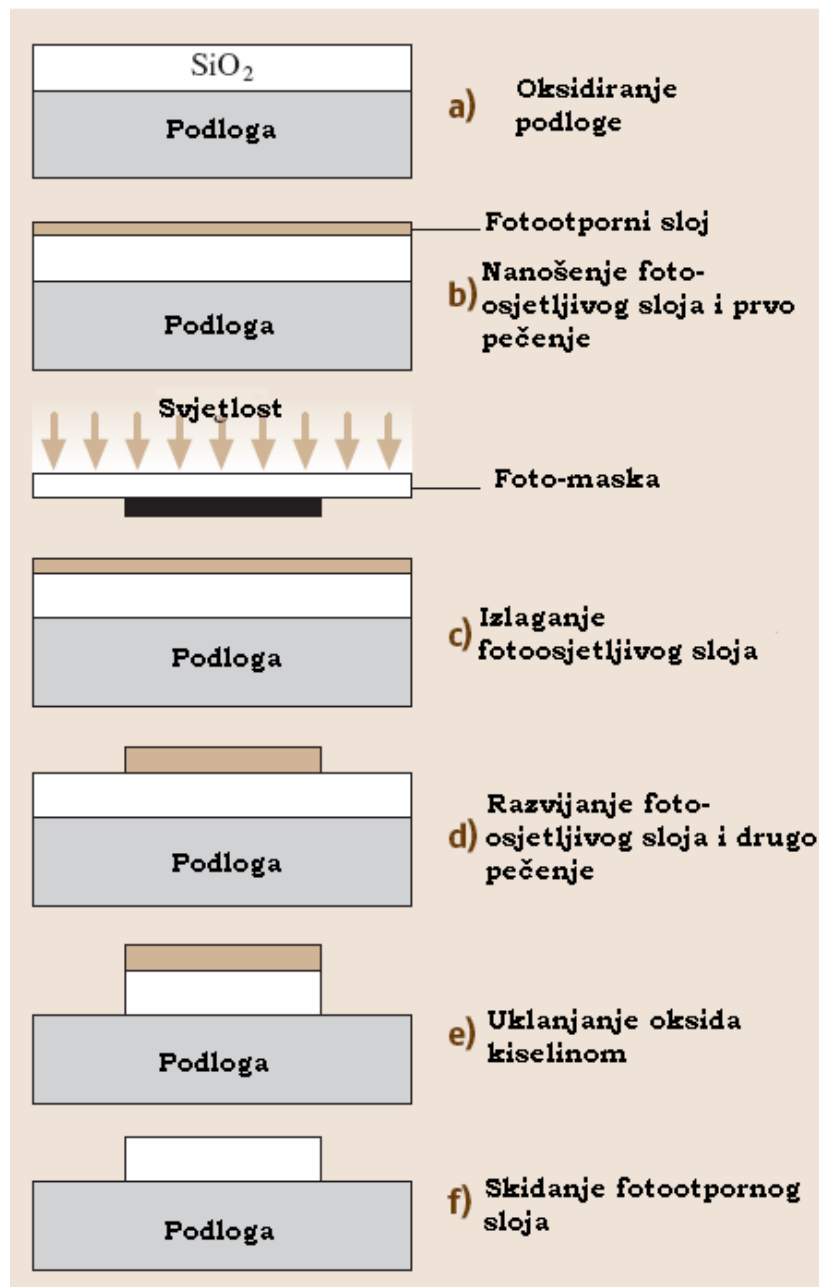
Polazište koje slijedi stvaranje računalnog rasporeda za određeni proizvodni slijed je generacija fotomaski. To uključuje niz fotografskih procesa (pomoću optičkog ili e - zraka generatora uzorka) koji rezultiraju željenim uzorkom u obliku tankog ( $\sim 100$  nm) sloja kroma na staklenoj podlozi. Nakon stvaranja fotomaske, litografski proces može nastaviti kao što je prikazano na slici 2.1.



**Slika 2.1.** Shematski prikaz procesa litografije. [1]

Ovaj slijed pokazuje prijenos uzorka na podlogu obloženu sa silicijevim dioksidom. Međutim, ista tehnika primjenjiva je i na drugim materijalima. Nakon polaganja željenog materijala na podlogu, fotolitografski proces počinje s rotirajućim prevlačenjem podloga s fotootpornim slojem. To je polimerni fotoosjetljivi materijal koji može biti rotirajuće nanesen na mali disk u tekućem obliku. Brzina vrtnje i viskoznost fotootpornika će odrediti konačnu debljinu sloja, koja je obično između  $0,5$  i  $2,5$   $\mu\text{m}$ .

Dvije različite vrste fotootpornika su dostupne: pozitivna i negativna. U pozitivnom, područja izložena UV zračenju će se raspasti u kasnijoj fazi razvijanja, dok će kod negativnog fotootpornika izložena područja u istoj fazi i dalje ostati netaknuta. Nakon rotacijskog nanošenja fotootpornika na pločicu, podloga se lagano peče ( $5$ - $30$  min na  $60$ - $100$   $^{\circ}\text{C}$ ) kako bi se uklonila otapala iz fotootpornog sloja i poboljšalo prijanjanje. Nakon toga, maska se usklađuje s pločicom i fotootpornik je izložen UV izvoru. Ovisno o razdvajanju između maske i pločice, dostupna su tri različita sustava ekspozicije: 1) dodir, 2) blizina i 3) projekcija. Projekcijsko printanje je daleko najkorišteniji sustav u mikroproizvodnji i može pružiti superiorne rezolucije u odnosu na metode kontakta i blizine. Nakon izloženosti, fotootpornik je razvijen u procesu sličnom razvoju fotografskog filma. Nakon toga sloj se peče po drugi puta ( $20$ - $30$  min na  $120$ - $180$   $^{\circ}\text{C}$ ) kako bi se poboljšalo prijanjanje. Pečenje je korak koji zaključuje fotolitografski slijed koji stvara željeni uzorak na pločici. Dalje, podslojni tanki film je ugraviran i fotootpornik je umočen u aceton ili drugo organsko uklanjalno otapalo. (Slika 2.2. prikazuje shematski crtež fotolitografskih koraka s pozitivnim fotootpornikom)



**Slika 2.2.** Shematski prikaz fotolitografskih koraka s pozitivnim fotootpornikom. [1]

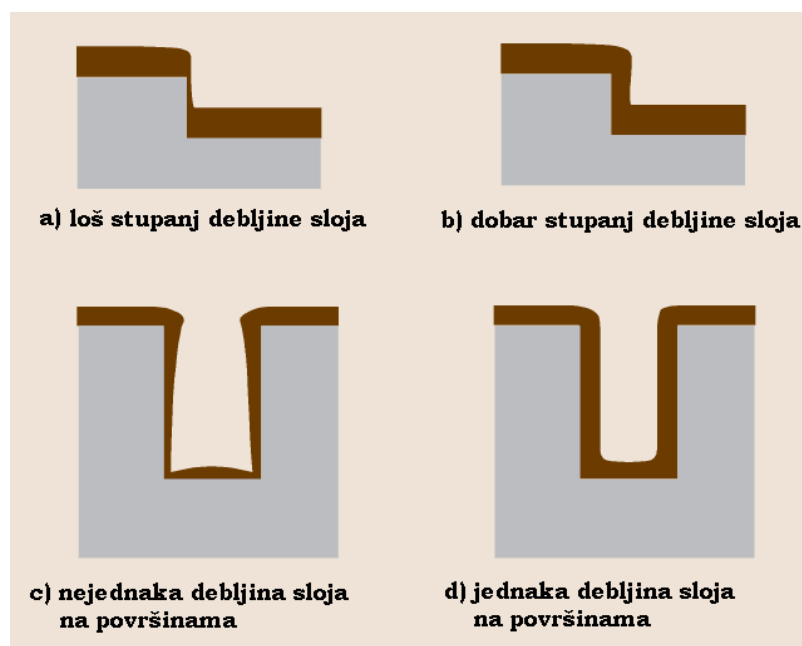
### 2.1.2. Nanošenje tankog filma i premazivanje [1] [2]

Nanošenje tankog filma i premazivanje se opsežno koriste u mikro/nanoproizvodnim tehnologijama. Većina proizvedenih mikro/ nanostrukture sadržavaju materijale, osim materijala podloge, koju su dobiveni raznim depozicijskim tehnikama, ili preinakama podloga. Slijedi popis nekoliko tipičnih primjena za depozirane i/ili dopirane materijale koji se koriste u mikro/nanoproizvodnji što daje ideju potrebnih svojstva:

- mehanička struktura
- električna izolacija
- električki priključak
- osjetila ili pobuđivanje
- maska za graviranje i premazivanje
- potporanj ili okvir tijekom nanošenja od drugih materijala (žrtveni materijal)
- pasivacija

Većina depoziranih tankih filmova imaju različita svojstva od onih koja imaju njihovi odgovarajući "skupni" oblici (na primjer, metali pokazuju veći rezistivitet za razliku od tankih filmova). Osim toga, tehnike korištene za depoziranje tih materijala imaju veliki utjecaj na njihova konačna svojstva. Na primjer, unutarnja naprezanja (tlačna ili vlačna) u filmu su jako ovisna o procesu. Prekomjerno naprezanje može izazvati pucanje ili odvajanje filma od podloge i stoga mora biti minimizirano, iako može isto tako biti i korisno za određene primjene.

Adhezija je još jedna važna tema koju treba uzeti u obzir prilikom nanošenja tankih filmova. U nekim slučajevima kao što su nanosi od plemenitih metala (npr. zlato) međusloj (krom ili titan) može biti potreban za poboljšanje adhezije. Konačno, određeni stupanj debljine sloja i njegova jednolika debljina na svim površinama su dva svojstva koja također mogu utjecati na izbor tehnika nanošenja. (Slika 2.3. ilustrira ta svojstva)



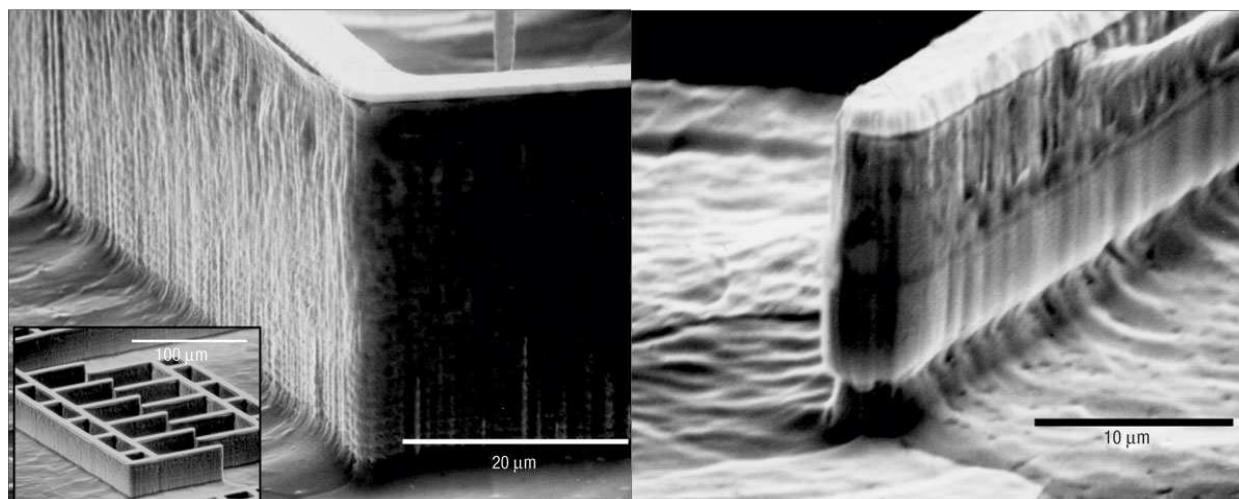
**Slika 2.3.** Stupanj debljine sloja i njegova jednolika debljina na svim površinama. [1]

## 2.2. Tehnike proizvodnje za MEMS

U ovom poglavlju, raspravljati će se o različitim važnim tehnikama proizvodnje MEMS-a najčešće korištene za izgradnju raznih mikrouređaja (mikroosjetila i mikropobuđivala). Dimenzijski spektar mikrostrukture koje se mogu proizvoditi korištenjem ovih tehnika proteže se od 1 mm do 1  $\mu\text{m}$ . [1]

### 2.2.1. Mikrooblikovanje unutar podloge<sup>4</sup>

Mikrooblikovanje unutar podloge je najstarija MEMS tehnologija i vjerojatno jedan od najzrelijih. To je trenutno komercijalno daleko najuspješna tehnika koja pomaže proizvesti uređaje kao što su tlačna osjetila i inkjet glave printera. Iako postoje razne varijacije, osnovni koncept iza ovog mikrooblikovanja je selektivno uklanjanje podloge (silikon, staklo, itd.) (primjer, slika 2.4.). Ovo omogućuje stvaranje različitih mikromehaničkih komponenta kao što su grede, ploče, membrane koje se mogu koristiti kako bi se proizveli raznoliki senzori i aktuatori. Najvažnije mikroproizvodne tehnike koje se koriste u mikrooblikovanju unutar podloge su mokro i suho graviranje i povezivanje podloga. [1] [2]



**Slika 2.4.** Primjer mikrooblikovanja titana [8]

---

<sup>4</sup> e. bulk micromachining

### 2.2.2. Površinsko mikrooblikovanje

Površinsko mikrooblikovanje je još jedna važna MEMS mikroproizvodna tehnika kojom se mogu stvarati pokretne mikrostrukture na vrhu silicijskih podloga. Ova tehnika se odnosi na nanošenje strukturnih tankih filmova na žrtveni sloj koji je naknadno ugraviran, što je dovelo do stvaranja pokretnih mikromehaničkih struktura (greda, membrana, ploča, itd.). Glavne prednosti površinskog mikrooblikovanja je dobivanje izuzetno malih veličina. Uz to, relativno je lako integrirati mikrooblikovane strukture sa elektronikom "na-čipu" za povećanje funkcionalnosti. Međutim, zbog povećane neplanarnosti površine sa bilo kojim dodatnim slojem, postoji ograničenje broja slojeva koji mogu biti nanešeni. [1]

### 2.2.3. Mikrooblikovanje za velike dimenzijske omjere (duljina/širina)

Tehnike oblikovanja unutar sloja i površinsko mikrooblikovanje, predstavljeni u prethodnim odjeljcima ispunjavaju zahtjeve velikih grupa primjena. Međutim, određene primjene zahtijevaju proizvodnju velikih dimenzijskih omjera (duljina/širina) struktura, koju nije moguće ostvariti s navedenim tehikama. Za sada tri tehnike, LIGA (g. lithographie galvanofomung abformung), HEXSIL (e. hexagonal polysilicon), i HARPSS (e. high aspect ratio polysilicon and single crystal silicon), sposobne za proizvodnju konstrukcija s vertikalnim dimenzijama znatno većim od lateralnih dimenzija putem X - zraka litografije (LIGA) i suhog graviranja (HEXSIL i HARPSS). (Slika 2.5. prikazuje primjer uređaja za lasersko mikrooblikovanje) [1]



**Slika 2.5.** Četvero-osna stanica za lasersko mikrooblikovanje tvrtke HAAS. [13]

## 2.3. Nanoproizvodne tehnike

Mikroproizvodne tehnike objašnjene do sada uglavnom su usmjerene prema proizvodnji uređaja dimenzija od 1mm do 1  $\mu\text{m}$  (submikrometerska dimenzija moguća je u određenim tehnikama, kao što je HARPSS primjenom dielektričnog žrtvenog sloja). U području uređaja, znanstvenici su uglavnom zainteresirani za proizvodnju nanometarske veličine tranzistora u očekivanju tehničkih poteškoća predviđenih u proširenom Moorovom zakonu preko 100 nm. Osim toga, optički izvori i detektori koji imaju nanometarske dimenzije pokazuju poboljšane karakteristike u većim uređajima (npr. niži prag tečenja, poboljšano dinamičko ponašanje, i poboljšanu emisiju širine linija kod točkastih kvantnih lasera). Ove mogućnosti poboljšanja stvaraju nove mogućnosti za sljedeću generaciju računalnih i komunikacijskih uređaja. U području osjetila, smanjenje dimenzije izvan konvencionalne optičke litografije može proizvesti znatna poboljšanja osjetljivosti i selektivnosti. [1]

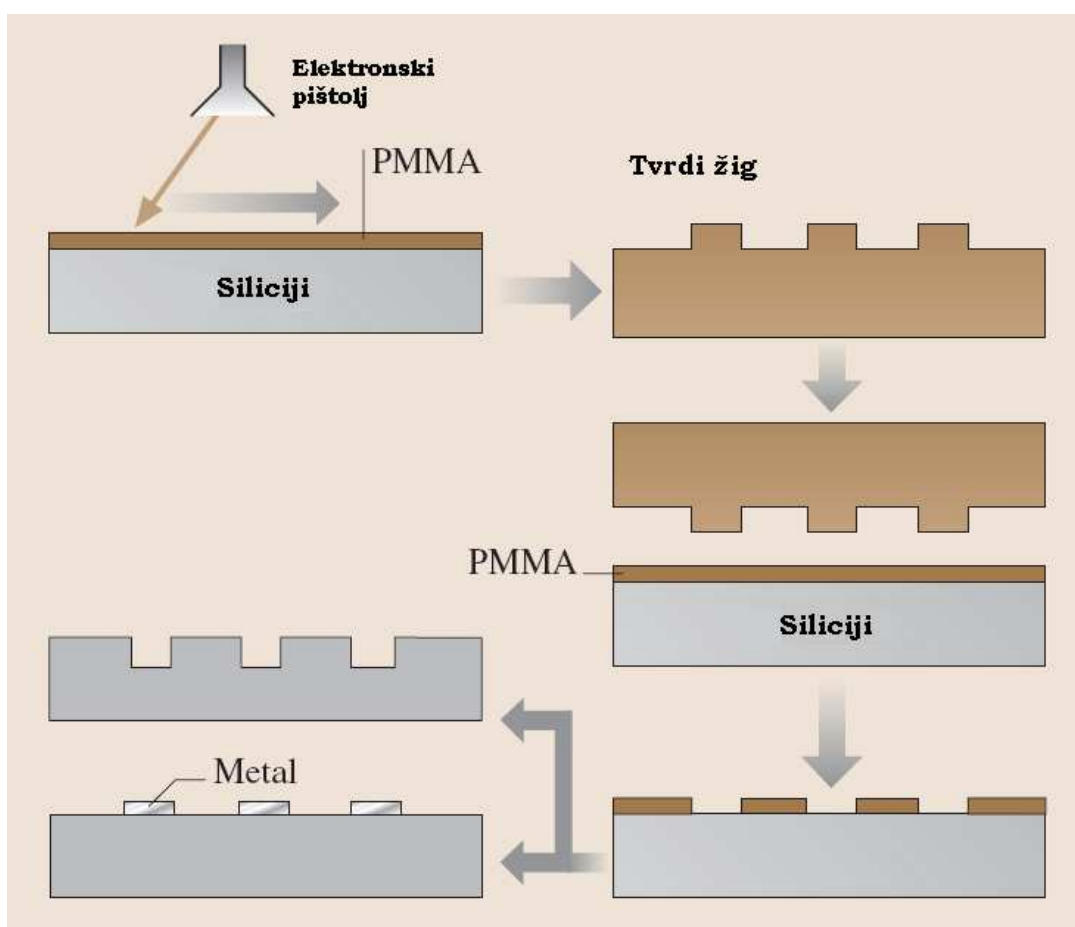
Razne tehnike nanoproizvodnje mogu se podijeliti u *top-down* i *bottom-up* kategorije. Prvi pristup počinje s mikrooblikovanjem unutarnjeg sloja ili tankim materijalom u obliku filma i uklanjanjem selektivnog područja u cilju izrade nanostrukture (slične tehnike mikrooblikovanja). Drugi način se oslanja na molekulsko prepoznavanje i samomontažu kako bi se proizvele nanostrukture iz manjih gradbenih blokova (molekule, koloidi i grozdovi). Taj *top-down* pristup je bijeg od standardnih tehnika litografija mikrooblikovanja. S druge strane, odozdo prema gore pristup ima više kemijskog inženjerstva i znanosti o materijalima i oslanja se na fundamentalno različitim načelima.

### 2.3.1. Litografija s e-snopom i nano-utisna proizvodnja [1] [2]

Litografija s e-snopom je atraktivna alternativna tehnika za proizvodnju nanostrukture. Ona primjenjuje elektronski snop da bi izložila otpornike osjetljive na elektrone, kao što su poli metil-metakrilat (PMMA) otopljene u triklorbenzenu (pozitivno) ili poli klorometilstirenu (negativne). Pištolj s e-snopom je obično dio elektro-pretražnog mikroskopa (SEM, e. scanning electron microscope) iako se mogu još koristiti i mikroskopi s prijenosom elektrona (TEM, e. transmission electron microscope). Upravljanje snopom i generiranje uzoraka se postiže kroz računalno sučelje. Litografija

e-snopom, u sprezi sa procesima kao što su *lift-off*<sup>5</sup>, graviranje i elektro - nanošenje, može se koristiti da se proizvedu različite nanostrukture.

Zanimljiva nova tehnika koja zaobilazi serijska i ograničenja male propusnosti kod litografije e-snopom za proizvodnju nanostrukture je nano-utisna tehnika. Ova tehnika koristi e-snopom proizvedeni žig tvrdog materijala da utisne i izmijeni polimerni otpornik. Nakon toga obično slijedi korak reaktivnog graviranja ionom da bi se prenio utisnuti uzorak u podlogu. Ova tehnika je ekonomski povoljna, jer se jedan žig može koristiti višekratno i proizvoditi veliki broj nanostrukture. (Slika 2.6. pokazuje shematsku ilustraciju nano-utisne proizvodnje)



**Slika 2.6.** Shematska ilustracija nano-utisne proizvodnje. [1]

Prvo, žig od tvrdog materijala (na primjer, silicij ili  $\text{SiO}_2$ ) je načinjen uz pomoć litografije e-snopom i reaktivnog graviranja ionom. Tada, otpornicima obložena podloga biva utisnuta i konačno se izvodi uklanjanje ostataka otpornika u utisnome području. U ovoj

<sup>5</sup> Lift-off proces je metoda stvaranja strukture određenog materijala na površini podloge koristeći žrtveni materijal.



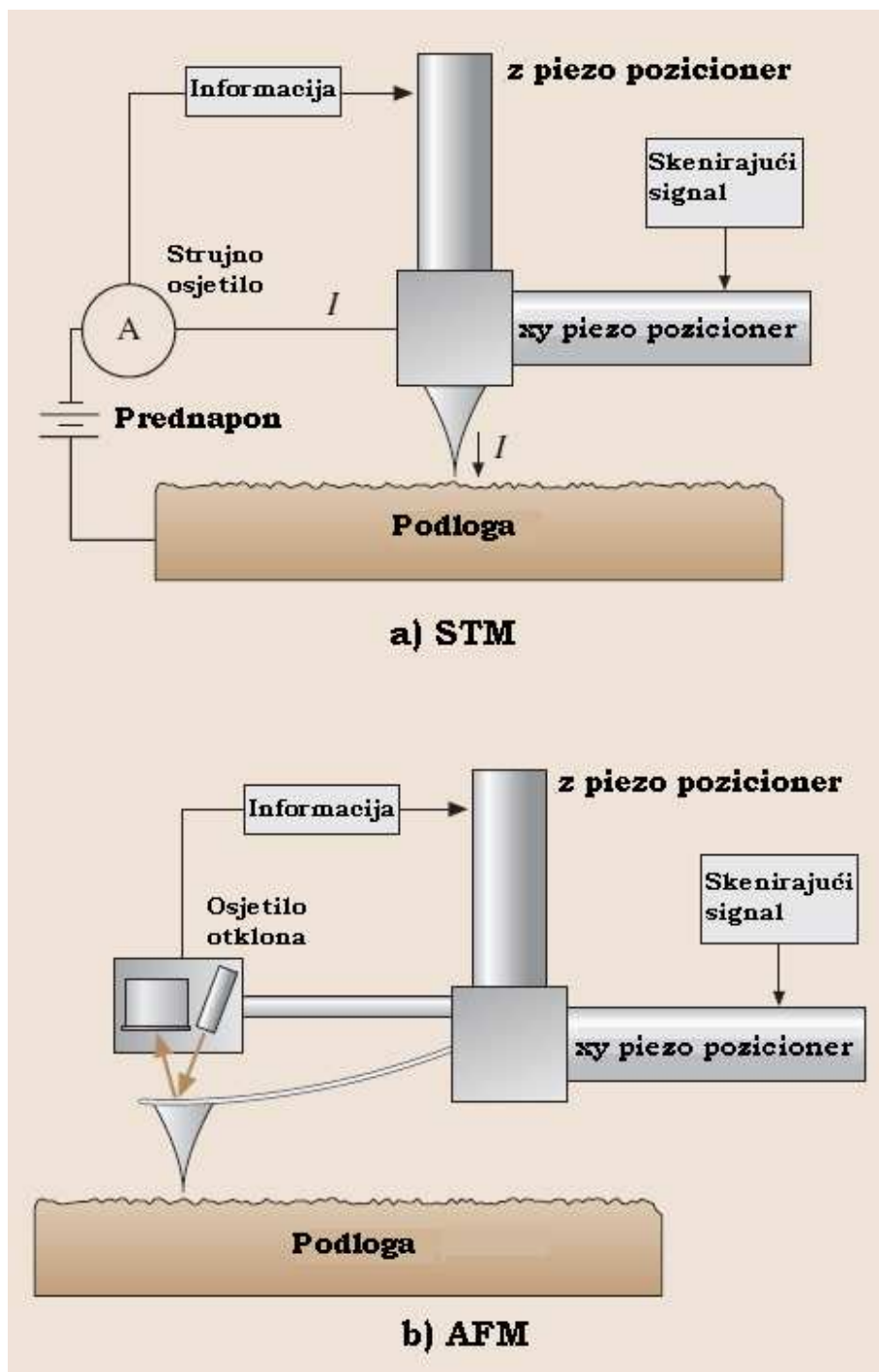
fazi, proces je završen i podloga se može gravirati ili ako je metalna nanostruktura u pitanju, mora se sprovesti isparavanje metala i izvesti *lift-off* metoda.

### 2.3.2. Tehnike skeniranja sondom [1] [2]

Pronalazak mikroskopa sa skenirajućom sondom u 1980. revolucionizirala je predočavanje na razini atoma i spektroskopiju. Konkretno, mikroskopi za pretraživanje tunelnim efektom (STM) i mikroskopi za atomske sile (AFM) su našli široku primjenu u fizici, kemiji, znanosti o materijalima i biologiji. Mogućnosti litografije manipuliranjem atomskom skalom i nanooblikovanja korištenjem takvih sonda bile su razmatrane od početka i imaju znatnu važnost tijekom proteklog desetljeća.

Mikroskopski sustavi pretraživanja sondom (SPM, e. scanning probe microscopy) su sposobni za kontroliranje kretanja atomski oštrog vrha u neposrednoj blizini ili u dodiru s površinom sa subnanometarskom točnosti. Visoka razlučivost slike može se steći rasterskim skeniranjem vrhova sonde preko površine, dok se istovremeno prati interakcija vrha sa površinom. U skeniranju tuneliranjem mikroskopskim sustavima, mali prednapon je primijenjen na uzorku i vrh se nalazi u dovoljnoj blizini površine, tako da se razvija struja tuneliranja kroz procjep.

STM sustav radi samo za vodljive površine zbog potrebe da se uspostavi struja tuneliranja. Mikroskopi za atomske sile su razvijeni kao alternativa za snimanje bilo vodljivih ili nevodljivih površina. U AFM, vrh je pričvršćen na fleksibilnu konzolu i dovodi se u kontakt s površinom. (Primjer, slika 2.7.)



Slika 2.7. Prikaz rada STM i AFM mikroskopa. [1]

### 2.3.3. Proizvodnja samomontažom i predloškom

Samomontaža je nanoproizvodna tehnika koja uključuje združivanje koloidnih nanočestica u konačnu željenu strukturu. Ovo združivanje može biti ili spontano (entropijsko) s obzirom na termodinamička (minimaliziranje potrošnje energije) ograničenja ili kemijsko s obzirom na komplementarno povezivanje organskih molekula i supramolekula (molekulna samomontaža). Molekulna samomontaža jedna je od

najvažnijih tehnika korištenih u biologiji za razvoj složenih funkcionalnih struktura. Kako te tehnike zahtijevaju da strukture budu termodinamički stabilne, imaju tendenciju da proizvode strukture koje su relativno bez grešaka i samoiscjeljujuće. Samomontaža nije nipošto ograničena na molekule ili na nanodomenu i može biti provedena u bilo kojem mjerilu. Još jedna atraktivna značajka ove tehnike odnosi se na mogućnost kombiniranja samomontažnih svojstava organskih molekula s elektroničkim, magnetskim, fotonskim i svojstvima anorganskih komponenata. [1]

"Predložak proizvodnja"<sup>6</sup> je još jedna *bottom-up* tehnika koja koristi nanošenje materijala (elektropostavljanje, kemijsko prevlačenje iz parne faze, itd.) u nanopredloške, kako bi se proizvele nanostrukture. Nanopredlošci koji se koriste u ovoj tehnici obično su pripremljeni pomoću samomontažne tehnike. [1] [2]

---

<sup>6</sup> e. template manufacturing

### 3. MATERIJALI

Dva najznačajnija tehnička dostignuća tijekom posljednjih 20 godina su razvoj MEMS i njen novi izdanak, NEMS. Te pojave su bile u velikoj mjeri omogućene važnim napredovanjem materijala i procesa koji se koriste u proizvodnji MEMS i NEMS uređaja. I dok se početno razvijanje kapitaliziralo na silicij infrastrukturi, nedavni napredak koristi materijale i procese koji nisu povezani s proizvodnjom *integriranih krugova* (IC, e. integrated circuits), to je trend koji će se vjerojatno nastaviti koristiti kod novih područja primjene. Dobro razumijevanje MEMS i NEMS-a zahtijeva osnovno poznavanje materijala korištenih za izradu uređaja. Razumijevanje materijala koji se koriste u MEMS i NEMS je zapravo razumijevanje sustava materijala. Uređaji su rijetko proizvedeni od samo jednog materijala, uglavnom se radi o spektru materijala, gdje svaki odrađuje važnu funkciju često radeći u sprezi s onim drugim. [2]

#### 3.1. Siliciji [1]

Korištenje silicija (Si) kao materijal za mikroproizvodnju osjetila datira iz 1950-ih, kada je C. S. Smith objavio referat u kojem opisuje piezorsenzitivni<sup>7</sup> učinak u germaniju (Ge) i siliciju. Smith je utvrdio kako je piezorsenzitivni koeficijent silicija značajno viši od onih povezanih s konvencionalnim metalnim uređajima za mjerenje naprezanja objekta, što je dovelo do razvoja silicijskih uređaja za mjerenje naprezanja početkom 1960-ih. Tijekom 1960-ih i početkom 1970., razvijena je većina raznih tehnika mikrooblikovanja što je u konačnici dovelo do komercijalne proizvodnje piezorsenzitivnih silicijskih osjetila tlaka u tom periodu. Na kasniji razvoj tehnika mikrooblikovanja površine za silicij, uz priznanje da bi mikrooblikovane silicij strukture mogle potencijalno biti integrirane s silicijskim IC uređajima, označen je dolazak u MEMS i postavljanje silicija kao primarnog MEMS materijala.

---

<sup>7</sup> Piezorsenzitivni učinak uzrokuje samo promjenu otpora, ne proizvodi električki potencijal.

### 3.1.1. Monokristalni silicij

Za MEMS primjenu, monokristalni silicij služi za nekoliko ključnih funkcija. To je jedan od najkompletnijih materijala za mikrooblikovanje unutar podloge, zbog dostupnosti procesa izotropnog graviranja u sprezi s dobrim mehaničkim svojstvima. S Youngovim modulom od oko 190 GPa, silicij se povoljno uspoređuje, iz mehaničke perspektive, sa čelikom, koji ima Youngov modul od oko 210 GPa. Povoljna mehanička svojstva silicija omogućuju da se koristi kao materijal za membrane, grede i druge takve strukture. Za primjene mikrooblikovanja površine, monokristalnim silicijskim podlogama se koriste prvenstveno kao mehaničkim platformama na kojima nesilicijski i silicijski strukturni uređaji mogu biti proizvedeni. Upotreba visokokvalitetnih monokristalnih pločica omogućuje proizvodnju integriranih MEMS uređaja, barem za materijale i procese koji su kompatibilni s silicijskim *integriranim krugovima* (IC).

### 3.1.2. Polisiliciji

Površinsko mikrooblikovanje je proces pri čemu niz tankih filmova, često od različitih materijala, biva depoziran i selektivno ugraviran za postizanje željenog oblika mikromehaničke (elektro-mehaničkih ili mikro) struktura. Nasuprot rastućem mikrooblikovanju, podloga služi prvenstveno kao platforma za podršku uređaja. Za Si bazirane MEMS mikrooblikovane površine, polikristalni siliciji (Polisiliciji) je najčešće korišten kao strukturni materijal, silicijev dioksid ( $\text{SiO}_2$ ) kao žrtveni materijal, silicij nitrid ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) za električne izolacije strukturnih uređaja i monokristalni silicij kao podloga. Kao monokristalni silicij, polisiliciji se može premazati za vrijeme ili nakon što se film nanese.  $\text{SiO}_2$  može biti topliski oblikovan ili nanesen na silicij preko širokog raspona temperatura (npr. 200 °C do 1150 °C) kako bi se zadovoljili različiti zahtjevi procesa i materijala.  $\text{SiO}_2$  je lako topiv u fluorovodičkoj kiselini koji ne nagriza polisilicij i tako se može koristiti za rastapanje  $\text{SiO}_2$  žrtvenog sloja.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  je izolacijski film koji je visoko postojan na oksidno nagrizanje. Polisilicijski mikromotor prikazan na slici 3.1. dobiven je površinskim mikrooblikovanjem koristeći proces koji uključuje ove materijale.



**Slika 3.1.** Polisilicijski mikromotor dobiven površinskim mikrooblikovanjem. [1]

### 3.1.3. Silicijev dioksid

Silicijev dioksid ( $\text{SiO}_2$ ) jedan je od najšire korištenih materijala u proizvodnji MEMS-a. Kod polisilicijskih površina mikrooblikovanja,  $\text{SiO}_2$  se koristi kao žrtveni materijal, budući da se može lako raspasti koristeći otapala koja ne napadaju polisilicije.  $\text{SiO}_2$  se naširoko koristi kao gravirna maska za suho graviranje debelih polisilicijskih filmova, budući da je kemijski postojano na proces suhog graviranja za polisilicije.  $\text{SiO}_2$  filmovi se također koriste kao *pasivator slojevi* na površinama ekološki osjetljivih uređaja.

Najčešći procesi koji se koriste za proizvodnju  $\text{SiO}_2$  folija za mikrooblikovanje polisilicij površine su toplinska oksidacija i kemijsko prevlačenje iz parne faze pri niskom tlaku (LPCVD, e. Low-pressure chemical vapor deposition). Toplinska oksidacija silicija nastupa na temperaturi od 900 °C do 1200 °C u prisutnosti kisika ili para. Kako je toplinska oksidacija samoograničavajući proces, praktična maksimalna debljina filma koje se može dobiti je oko 2  $\mu\text{m}$ , koji je pogodan za mnoge žrtvene primjene. Kao što je

navedeno uz samo ime, toplinska oksidacija silicija može biti izvedena samo na silicijskim površinama.

#### 3.1.4. Silicijev nitrid

Silicijev nitrid ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) se naširoko koristi u MEMS-ovima za elektro-izolacije, površinsko pasiviziranje, graviranje nagrizanjem i kao mehanički materijal. Dvije su metode nanošenja uobičajeno korištene da se nanese  $\text{Si}_3\text{N}_4$  tanki filmovi: LPCVD i PECVD.

Plazmom potpomognuto kemijsko prevlačenje iz parne faze (PECVD, e. plasma enhanced chemical vapor deposition) silicij nitrida općenito će sadržavati značajne koncentracije vodika. Upotreba PECVD silicij nitrida u primjenama mikrooblikovanja je donekle ograničena jer ima visoku stopu nagrizanja u fluorovodičnim kiselinama. Međutim, PECVD nudi mogućnost nanosa gotovo bez naprezanja silicij nitridnih filmova - atraktivna osobina za omatanje i ambalažiranje. Za razliku od PECVD, LPCVD  $\text{Si}_3\text{N}_4$  je izuzetno postojan na kemijsko djelovanje, što ga čini izborom za mnoga mikrooblikovanja unutar silicijskih podloga te površinska mikrooblikovanja.

LPCVD  $\text{Si}_3\text{N}_4$  se obično koristi kao izolacijski sloj jer ima otpornost od  $10^{16} \Omega \times \text{cm}$  i polje kratkog spoja ograničenja od  $10^7 \text{ V/cm}$ . LPCVD  $\text{Si}_3\text{N}_4$  filmovi se nanose u horizontalnim pećima sličnim onima koje su korištene za nanošenje polisilicija. Tipične temperature i tlak nanošenja je u rasponu između  $700^\circ\text{C}$  do  $900^\circ\text{C}$  i  $200 \text{ mmHg}$  do  $500 \text{ mmHg}$ . Standardni izvori plinova su diklorosilan ( $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ) i amonijak ( $\text{NH}_3$ ). Za izradu stehiometrijskih  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , obično se koristi  $\text{NH}_3$  sa  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  u omjeru 10:1. Mikrostruktura filmova nanošena po tim uvjetima je amorfna.

### **3.2. Materijali na osnovi germanija**

Kao i silicij, germanij također ima dugu povijest kao materijal za poluvodičke uređaje. Datira od razvoja najranijih tranzistora i poluvodičkih uređaja za mjerenje naprezanja. Problemi koji se odnose na sposobnost vode da razloži germanij, kočio je razvoj germanija za primjenu kod mikroelektroničkih uređaja. Pa ipak, dolazi do obnavljanja interesa za korištenje germanija kod mikrooblikovanih uređaja s obzirom na relativno

nisku temperaturu koja je potrebna za obradu nanošenje poli-Ge filmova i poli-SiGe filmova. [1] [2]

### **3.3. Metali [1] [2]**

Može se tvrditi da se od svih kategorija materijala povezanih s MEMS-om metali ubrajaju među one koji najviše obećavaju. Ta tvrdnja prvenstveno počiva na činjenici kako se metalni tanki filmovi koriste u mnogim različitim tehnikama - od gravirnih maski koji se koriste u proizvodnji uređaja za međuspojnice pa do strukturnih elemenata kod mikroosjetila i mikropobuđivala. Metalni tanki filmovi mogu biti nanešeni koristeći širok raspon tehnika, uključujući i isparavanje, raspršivanje, CVD i elektronanošenje.

Aluminiji (Al) i zlato (Au) se ubrajaju u široko korištenu grupu metala u mikroproizvedenim elektronskim i elektromehaničkim uređajima. Pored ovih važnih električnih funkcija, Al i Au su također poželjni kao elektromehanički materijali. Magnetsko pobuđivalo u mikrouređajima općenito zahtijeva da magnetski slojevi budu relativno debeli (deseci do stotine mikrometara) za generiranje magnetskog polja dovoljno velike snage da inducira željeno pokretanje.

Pored elementarnih metala i jednostavno kombiniranih legura, složenije metalne legure obično korištene u komercijalnim makroskopskim primjenama sve više pronalaze svoj put u MEMS primjenama. Jedan takav primjer je legura titana poznata kao Ti-6Al-4V. Sastavljena je od 88 % titana, 6 % aluminija i 4 % vanadija. Ova legura se široko koristi u komercijalnom zrakoplovstvu zbog svoje težine, čvrstoće i temperaturne tolerancije.

### **3.4. Poluvodiči u agresivnim atmosferama**

Silicijev karbid (SiC) je odavno prepoznat kao vodeći poluvodič za uporabu na visokoj temperaturi i elektronici visokog polja energije te trenutno najuporabljiviji materijal kod MEMS-a u agresivnim atmosferama. [1]



### 3.5. Dijamant

Dijamant je obično poznat kao prirodni najtvrdi materijal, što ga čini idealnim za sredine gdje postoji visoko trošenje. Naime, dijamant ima vrlo veliki elektronski pojas (5,5 eV) i to ga čini atraktivnim za elektroniku koja radi pri povišenim temperaturama. Dijamant ima vrlo visok modul elastičnosti (1035 GPA), što ga čini pogodnim za mikroobradu rezonancijama visoke frekvencije i spada među najbolje prirodne kemijski inertne materijale. Jako je pogodan za agresivne kemijske sredine. [1]

### 3.6. GaAs, InP [1] [2]

Galij arsenid (GaAs), Indij Fosfid (InP) imaju povoljna piezoelektrička i optoelektrička svojstva, visoku piezosenzitivnu konstantu i širok elektronički pojas u odnosu na Si, zbog čega su primjenjivi za razne senzore i optoelektroničke primjene. Kao kod silicija, značajna istraživanja dovele su do razvoja GaAs i InP podloga, koje su komercijalno dostupne kao visoko kvalitetne monokristalne pločice.

Za razliku od kombiniranih poluvodiča, kao što je SiC, mogu biti nanese kao troslojne i četveroslojne legure s okvirnim konstantama koje usko odgovaraju binarnim spojevima iz kojih su izvedene i to omogućuje raznovrsnu proizvodnju heterostrukture koja poboljšava performanse uređaja.

### 3.7. Feroelektrički materijali

Piezoelektrički materijali igraju važnu ulogu u MEMS tehnici za primjenu kod očitavanja i mehaničkog pobuđivanja. U piezoelektričkom materijalu, mehaničko naprezanje proizvodi polarizaciju i obratno, naponski inducirana polarizacija proizvodi mehaničko naprezanje. Mnogi nesimetrični materijali, kao što su kvarc, GaAs i cink oksid (ZnO) pokazuju neka piezoelektrička svojstva. To omogućuje da se piezoelektrički materijal rabi u osjetilnim ili pobuđivačkim primjenama za koje piezoelektrički materijali posebno dobro odgovaraju. [1]

### **3.8. Poliidimid [1] [2]**

Poliimididi su izrazito pogodni za mnoge od tehnika koje se koriste u konvencionalnoj MEMS obradi. Općenito, poliidimidi mogu biti nanoseni u kao tanki filmovi rotirajućim prevlačenjem. Poliidimidi mogu biti načinjeni koristeći tehnike konvencionalnog suhog graviranja i obrađeni pri relativno visokim temperaturama. Ovi svojstva čine polimide atraktivnom skupinom polimera za MEMS koji zahtijevaju polimerne strukture i/ili podloge slojeva, kao što su mikroproizvedeni biomedicinski uređaji za koje su važni parametri inertnosti i fleksibilnosti.

Kemijska i temperaturna trajnost polimida omogućuje njihovo korištenje kao žrtvenog sloja za određeni broj uobičajenih materijala kao što su isparavani ili štrcanjem-nanešeni metali.

U području biomedicinskih mikroproizvedenih uređaja, poliidimidi uživaju pažnju kao podložni materijal za implantirane uređaje, zahvaljujući svojoj potencijalnoj biokompatibilnosti i mehaničkoj fleksibilnosti.

### **3.9. Parilen [1] [2]**

Parilen (poli-paraksililen) je još jedan polimerni MEMS materijal u širenju velikim dijelom zbog svoje biokompatibilnosti. To je posebno atraktivno iz perspektive izrade, jer može biti nanosen CVD postupkom (kemijsko prevlačenje iz parne faze, e. chemical vapor deposition) na sobnoj temperaturi. Osim toga, proces nanošenja je prilagodljiv jer omogućuje da se parilen premaz primijeni na strukture prije montaže (npr. strukture kao što su silicijske mikroigle, membranski filtri sa česticama silicijevog nitrida i optički skeneri s poliidimidom i zlatom. U prva dva slučaja parilen prevlaka služi za ojačavanje mikroproizvedenih struktura dok je u posljednjem slučaju služila za zaštitu struktura od kondenzacije vodene pare.

### 3.10. Budući trendovi

Brzo širenje MEMS-a u zadnjih par godina, u velikom dijelu je uvjetovano uključivanjem novih materijala koji su proširili funkcionalnost mikroproizvedenih uređaja izvan onoga što je ostvarivo sa silicijem. Ovaj trend će se sigurno nastaviti kao novo područje primjene za mikro i nanoproizvedene uređaje. Mnoge od tih primjena će vjerojatno zahtijevati i nove materijale i nove procese za proizvodnju mikro i nanooblikovanih uređaja za koje će tek biti pronađena primjena. Trenutno, konvencionalne mikrooblikovne tehnike koriste *top-down* pristup koji počinje sa skupnim podlogama ili tankim filmovima. U MEMS i NEMS budućnosti će se vjerojatno ugrađivati materijali koji su stvoreni korištenjem *bottom-up* tehnike. [1]

U budućnosti, značajan izazov inženjerima pri projektiranju, biti će kako na adekvatan način spojiti *top-down* i *bottom-up* tehnike za proizvodnju uređaja i sustava koji ne mogu biti izrađeni korištenjem isključivo jedne od ove dvije navedene tehnike. [3]

## 4. UREĐAJI I PRIMJENA

### 4.1. Ugljikove nanocjevčice

"Ugljikove nanocjevčice su među onim predmetima koje znanost ponekad posve slučajno stvori, apsolutno bez ikakve namjere, a one se ubrzo pokažu kao konkretna mogućnost koja je u stanju revolucionizirati sav tehnološki opseg prijašnjeg stoljeća." [1]

Upravo ugljikova nanocjevčica značajno je utjecala na naše društvo kao što tehnologija na osnovi silicija i dalje oblikuje društvo današnjice. Svijet već sanja o svemirskim dizalima sačinjenim od najjačih kabela, vodikom-pogonjenim vozilima, umjetnim mišićima, itd. – stvari koje se mogu omogućiti korištenjem znanosti ugljičnih nanocjevčica. Naravno, ništa nije postavljeno u temelju. Mi smo još uvijek u fazi mogućnosti i potencijala. [1]

Nedavni primjer fullerenskih molekula<sup>8</sup> usko se odnosi na nanocjevčice, a njihova je važnost tako velika da je njihovo otkriće u 1985. godini donijelo Nobelovu nagradu njihovim otkrivačima jedanaest godina kasnije, iako je samo nekoliko povezanih primjena zapravo tek došlo na tržište. Ali u slučaju ugljikove nanocjevčice, očekivanja su visoka. Uzimajući opet primjer elektronike, minijaturizacija čipa dostigla je svoj vrhunac. [1]

"Hoćemo li prihvatiti činjenicu da video kamera, računalo i mobitel neće više imati smanjenja u pogledu svoje veličine i povećanja u pogledu memorije svakih šest mjeseci? Sigurno ne. Uvijek idi dublje, dalje, manje, više, to je jedinstveno obilježje za čovječanstvo i pomaže objasniti svoju dominaciju živim svijetom na zemlji." [1]

Ugljikove nanocjevčice mogu pomoći da ispunimo naša očekivanja konstantnog tehnološkoga napretka kao izvora boljeg života. Ugljikove nanocjevčice dugo su vremena bile smatrane proizvodima koji nastaju djelovanjem katalizatora nad plinovima toplinske razgradnje ugljikovodika. Neki od prvih dokaza da su ovako proizvedena nanovlakna, zapravo nanocjevčice, omogućili su napredak u prijenosu kod elektronske mikroskopije. Vrlo je vjerojatno da ugljikova vlakna koja su pripremili Hughes i Chambers u 1889., zapravo prvi patent ikad pohranjen u tom polju i čija je priprema metoda bazirana na katalizatorima. Od tada, interes za ugljikova

---

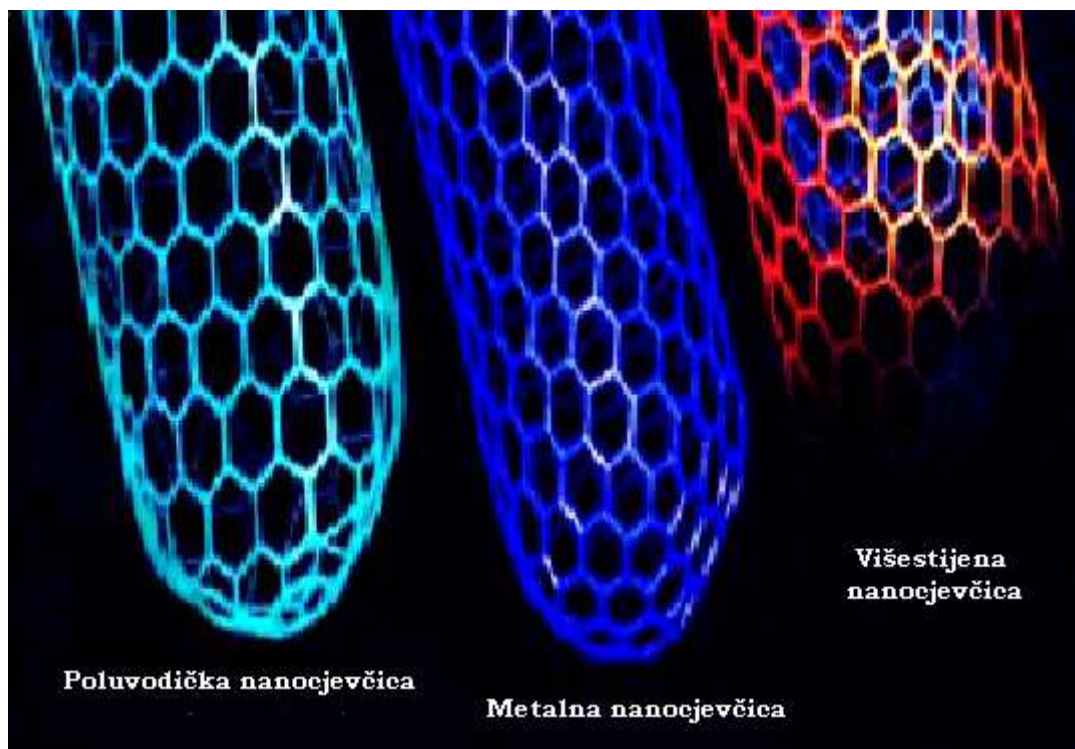
<sup>8</sup> Fullereni su u potpunosti sastavljeni od molekula ugljika, u obliku jedne šuplje kugle, elipsoida ili tube.

nanovlakna/nanocjevčice je periodičan, a zanimanje za materijale temeljene na ugljiku interesiralo je tek uski krug znanstvenika. [1] [3]

Entuzijazam svjetskih razmjera došao je neočekivano 1991., nakon što je oblikovanje gotovo savršeno koncentričnih višestijenih ugljikove nanocjevčice (c-MWNT, e. carbon multiwall nanotubes) bez katalizatora bilo prijavljeno kao usputni proizvod stvaranja fullerena s pomoću tehnike električnog luka. Ali pravi proboj se pojavio dvije godine kasnije, prilikom pokušaja popunjavanja nanocijevi s različitim metalima što je dovelo do otkrića - opet neočekivano – jednostijenih ugljikovih nanocjevčica (c-SWNT, e. carbon singlewall nanotubes) koje su istovremeno otkrili Iijima i Bethune. (Slika 4.1. prikazuje uzorke nanocjevčica) [2] [3]

Jednostijene ugljikove nanocjevčice su zaista novi nano objekti, uvelike zasebni svojom strukturom i ponašanjem. Oni su također pogodni predmeti za fundamentalnu fiziku kao i jedinstvene molekule za eksperimentalnu kemiju, još uvijek zadržavajući neke misterije, jer je njihov mehanizam stvaranja još uvijek predmet rasprava. Potencijalne primjene čine se bezbrojne premda je do sada tek nekoliko proizvoda doseglo status prodajnih predmeta. Slijedom toga, s oko pet radova dnevno, ugljikove nanocjevčice su glavna tema istraživačkih timova iz cijelog svijeta što najbolje ilustrira kako je izvanredno aktivno i visoko konkurentno ovo područje istraživanja. To je vrlo neobična situacija, slična kao ona kod fullerena koji su usput budi rečeno, ugljiko nano-predmeti strukturno srodni s nanocjevčicama. [1]

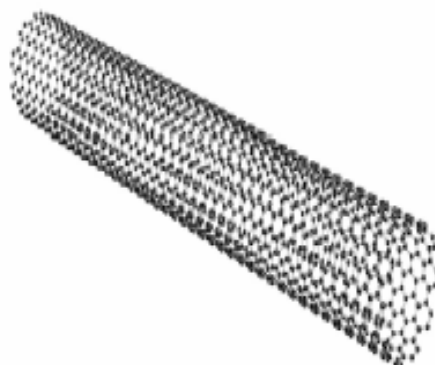
Ekonomski aspekti podižu igre na još veću i veću mjeru. Prema stručnjacima, svjetsko tržište je procijenjeno na više od 430 milijuna USD u 2004. i procjenjuje se da će narasti na nekoliko milijardi USD prije 2009. To je ozbiljan posao i bit će usko vezan uz to kako će znanstvenici i inženjeri biti u mogućnosti nositi se s mnogim izazovima na koje naiđu na putu od prekrasne, idealne molekule do pouzdanog i jeftino proizvedenog proizvoda.



**Slika 4.1.** Prikaz uzoraka nanocjevčica. [3]

#### 4.1.1. Ustroj ugljikove nanocjevčice [1]

Jednostavno je zamisliti jednostijenu ugljikovu nanocjevčicu (c-SWNT) (Slika 4.2.). Dovoljno je zamisliti savršeni tanki kvadratni sloj grafina<sup>9</sup>, smotati ga u cilindar prateći pažljivo da se heksagonalni "krugovi" stave u kontakt spajajući se koherentno, a zatim zatvoriti rubove s po dvije kape; svaka kapica kao polu - kugla fullerena s odgovarajućim promjerom.



**Slika 4.2.** Jednostijena ugljikova nanocjevčica (c-SWNT). [3]

<sup>9</sup> Grafini su dvodimenzionalne gradbene jedinice trodimenzionalnih grafita, građeni su od heksagonalnih ćelija.

#### 4.1.2. Sinteza ugljikove nanocjevčice [1] [3]

Proizvodnja ugljikovih nanocjevčica - tako da trenutno planirane primjene postanu tržišne - zahtijeva rješavanje nekih problema koji su manje ili više ograničavajući, ovisno o pojedinim slučajevima. Jedan primjer je da se posebno kontrolira konfiguracija, čistoća ili strukturna kvaliteta SWNT-a zajedno s proizvodnim kapacitetom prilagođen samoj primjeni. Jedan uvjet bio bi savršeno razumijevanje mehanizma nukleacije nanocjevčica i rasta koji ostaje predmetom mnogih istraživačkih kontroverzi. Ovaj problem se djelomično može objasniti nedostatkom znanja u vezi s nekoliko parametara koji nadziru uvjete sinteze. Na primjer, ni temperature kondenzacije i stvaranja nanocjevčica niti način na koji na njih utječu parametri sinteze nisu poznati. Jednako se tako često ne zna niti točna uloga katalizatora u rastu nanočestica. S obzirom na veliki broj eksperimentalnih parametara i uzimajući u obzir veliki raspon uvjeta o kojima ovisi nekoliko tehnika sintetiziranja, sasvim je normalno misliti da postoji više od jednog djelujućeg mehanizma u stvaranju nanocjevčica.

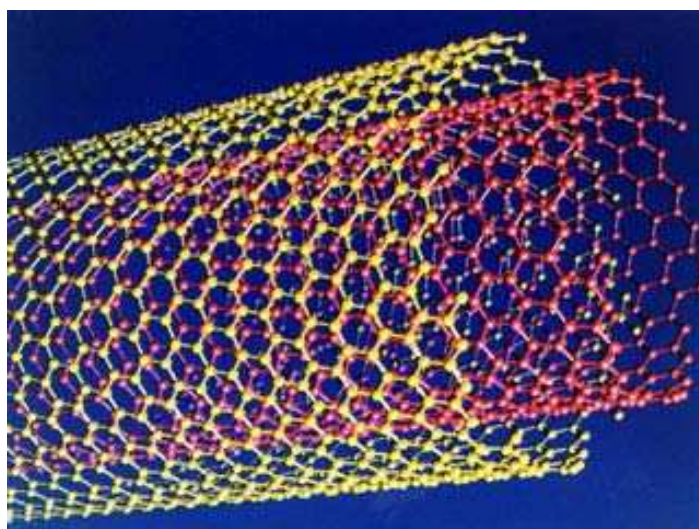
#### 4.1.3. Primjena ugljikovih nanocjevčica [1] [3]

Ugljikove nanocjevčice mogu biti inertne i mogu imati veliki omjer duljine s obzirom na širinu, visoki otpor na istezanje, malu težinu, visoku toplinsku provodnost, velike površine i visoku elektronsku vodljivost. Dok su ovo glavne karakteristike i svojstva za pojedinu nanocjevčicu, velik broj njih može oblikovati sekundarne strukture, kao što su konopi, vlakana, listovi, tanki filmovi usklađenih cjevčica, itd. Kombinacija ovih svojstava čini ih idealnim kandidatom za veliki broj primjena pod uvjetom da je njihova cijena dovoljno niska. Cijena ugljikove nanocjevčice jako ovisi o kvaliteti i proizvodnom procesu. Visoko kvalitetne jednostruke ugljikove nanocjevčice mogu koštati 50 - 100 puta više od zlata. No, sinteza ugljikove nanocjevčice je stalno u poboljšanju i cijene mogu pasti i za 50 % godišnje. Primjena ugljikovih nanocjevčica je, dakle, brzo promjenjivo područje sa novim potencijalnim primjenama koje se pronalaze svake godine, čak i nekoliko puta godišnje.

#### 4.1.4. Sadašnja primjena [1] [3]

Visoka mehanička čvrstoća ugljikovih nanocjevčica dovodi ih blizu idealnog osjetila za silu kod mikroskopskih sustava pretraživanja sondom (SPM), bolje izdržljivosti i mogućnosti da prikaže površinu s visokom lateralnom razlučivosti, što je tipično ograničenje kod konvencionalnih osjetila sile (keramička osjetila). Ideju je prvi predložio i eksperimentirao Dai sa c-MWNT (Slika 4.3.). Tu je ideju kasnije proširio Hafner na SWNT kako bi malim promjerima SWNT-a omogućio veću razlučivost nego što je ima sam MWNT. No, mikroskopski vrhovi temeljeni na nanocjevčicama koriste MWNT radi praktične obrade.

Također je vjerojatno da je modul elastičnosti SWNT-a prenizak pa zbog toga uzrokuje pojavu faktora koji utječu na lateralnu rezoluciju kada se skenira gruba površina. S druge strane, modul elastičnosti c-MWNT-a trebao bi se povećavati s brojem stijenki, ali se u međuvremenu povećava i polumjer zakrivljenosti vrha.



**Slika 4.3.** Višestijena ugljikova nanocjevčica (c-MWNT). [7]



#### 4.1.5. Očekivane primjene povezane uz apsorpciju

Apsorpcija i interakcija plinova, kapljevina ili metala s ugljikovom nanocjevčicom privukla je mnogo pažnje u posljednjih nekoliko godina. Primjene proizišle iz apsorpcijskih svojstava ugljikovih nanocjevčica mogu biti podijeljene u dvije skupine. Prva grupa temelji se na posljedicama koje molekularna apsorpcija ostavlja na električna svojstva nanocjevčice - čija su glavna primjena kemijska osjetila. Druga skupina uključuje skladištenje plina, raspodjelu plina ili korištenje ugljikove nanocjevčice kao apsorbenta, te se služi rezultatima iz morfoloških karakteristika ugljikove nanocjevčice (površina, omjer duljine i širine, itd.). [1]

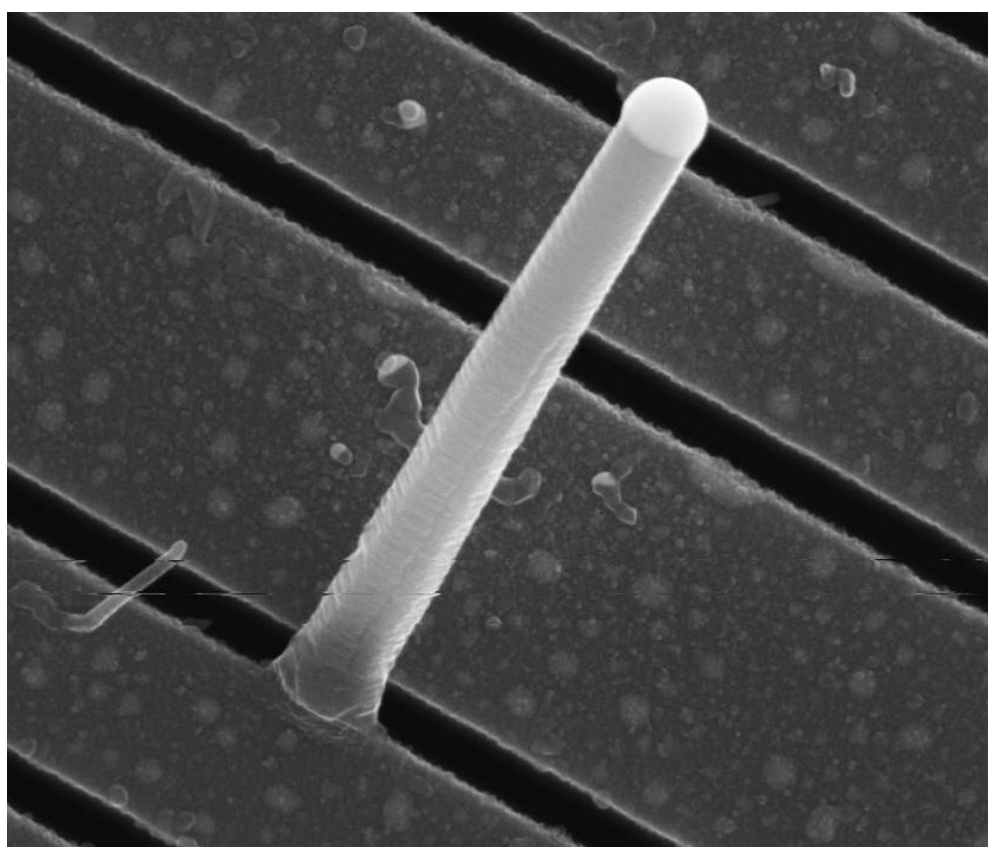
#### **4.2. Nanožice [1] [2]**

Nanožice su posebno atraktivne za studije nanoznanosti, kao i kod primjene nanotehnologije. Nanožice u odnosu na druge sustave malih dimenzija, imaju dva kvantno ograničena smjera dok i dalje odlaze neograničeno u smjeru električne provodnosti. To im omogućuje da se koriste u primjenama koje zahtijevaju električnu provodnost. Zbog njihove jedinstvene gustoće elektroničkih faza, od nanožica, ograničenih malim promjerom, se očekuje se da pokazuju znatno različita optička, električna i magnetska svojstva za razliku od njihovih sastavljenih trodimenzionalnih kristalnih "kolega".

Povećane površine, vrlo visoka gustoća elektroničkih faza, poboljšana energija vezanja eksitona (stanje elektrona), povećane površine za raspršenje elektrona i fonona samo su neki od načina na koji se nanožice razlikuju od uobičajenih materijala. Ipak, veličina nanožice je obično dovoljno velika ( $> 1$  nm u kvantno ograničenom smjeru) da imaju lokalnu kristalnu strukturu usko povezanu s njihovim nadređenim materijalima, dopuštajući time teorijska predviđanja o svojim svojstvima koja se zasnivaju na bogatoj literaturi čiji se sadržaj odnosi na njihova masovna svojstva. Ne samo da nanožice pokazuju mnoga svojstva koja su slična i ostala koji su podosta različita od njihovih skupnih kolega, već nanožice imaju prednost sa stajališta primjene, budući da se neki od kritičnih parametara "uobičajenih" materijala mogu samostalno kontrolirati kod nanožica. Određena svojstva mogu također biti nelinearno poboljšana kod nanožica

malih promjera iskorištavajući sigurni aspekt jednodimenzionalne elektronske gustoće faza.

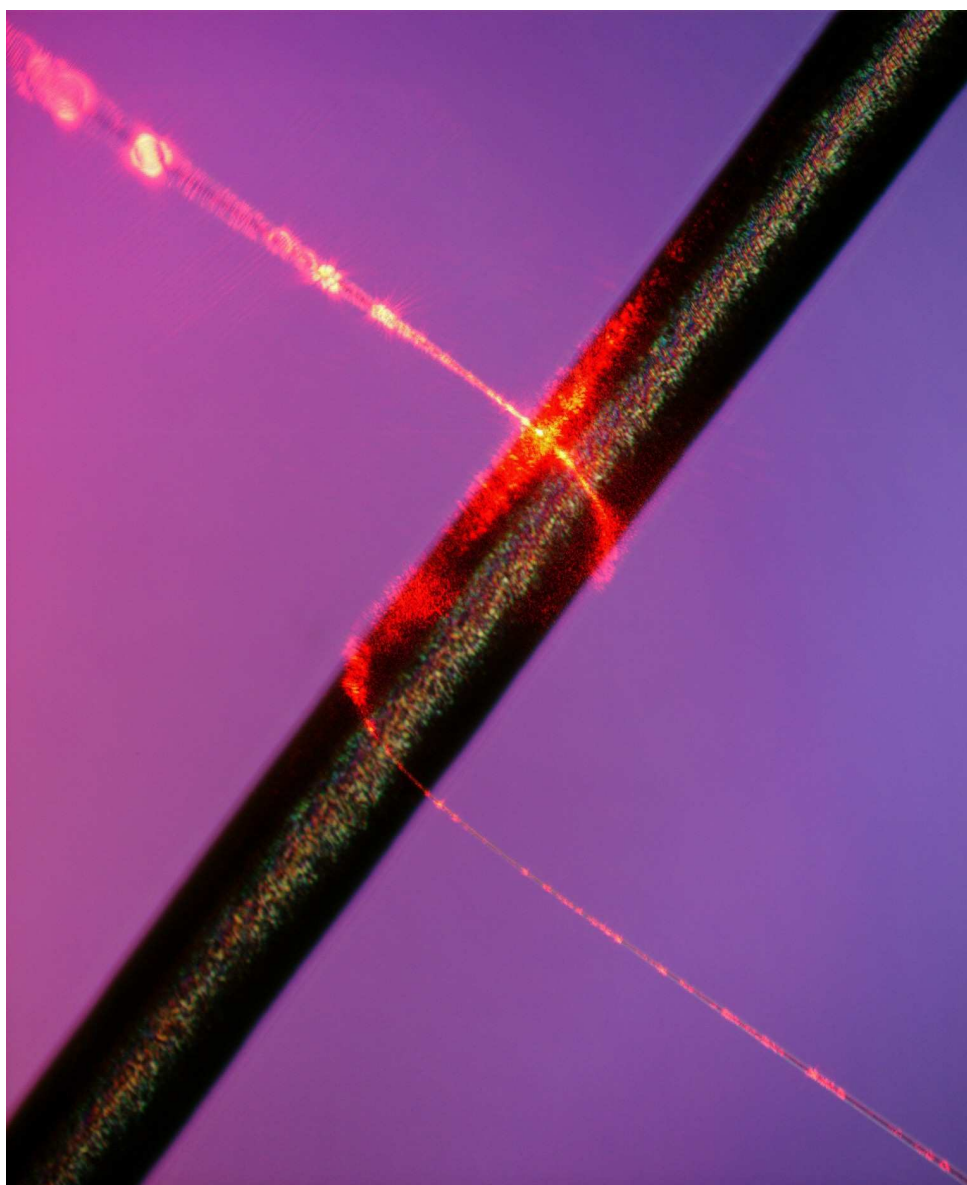
Nadalje, nanožice su pokazale da pružaju obećavajuće okvire za primjenu *bottom-up* pristupa za dizajn nanostrukture za istraživanja nanoznanosti i za potencijalnu primjenu nanotehnologije. Vođeno s (1) ovim novim istraživanjima i razvojem novih mogućnosti, (2) sve manjim mjerilima koja se sada koriste u poluvodičkoj, optoelektroničkoj i magnetnoj industriji, te (3) dramatičnim razvojem biotehnološke industrije, u posljednjih nekoliko godina područje istraživanja nanožice razvilo se iznimnom brzinom. (Slika 4.4. ilustrira primjer silicijske nanožice)



**Slika 4.4.** Primjer uzorka silicijske nanožice. [9]

Jako je veliki interes za pronalazak primjene nanožica, interesa koji bi mogao izvući korist od jedinstvenih i podesivih svojstva nanožica i malih veličina tih nanostrukture za uporabu u minijaturizaciji konvencionalnih uređaja. Kako sintetske metode za proizvodnju nanožica sazrijevaju i nanožice mogu biti reprodukcijски izrađene i na isplative načine, samo je pitanje vremena kada će primjene biti ozbiljno istražene. To je vremenski razvoj, jer će u poluvodičkoj industriji uskoro doći do postizanja onoga što se čini njenom granicom u smanjenju dimenzija.

Istovremeno se područje biotehnologije širi pomoću dostupnih velikih količina informacija o genomu i novih inovativnih tvari. Kako su nanožice veličine smanjenih elektroničkih komponenti i staničnih biomolekula, jednostavno je zaključiti kako će one biti dobar kandidat za primjene u ovim područjima. Komercijalizacija nanožičanih uređaja, međutim, zahtijeva pouzdanu masovnu proizvodnju, učinkovite tehnike montaže i metode kontrole kvalitete. Primjena nanožica proteže se kroz različite industrije, tako se njihova primjena može naći i u elektronici, termoelektrici, optici kemijskih i bioloških osjetila, magnetskih medija, itd. Sve veći naglasak istraživanja kod nanožica stavlja se na sve manji promjer nanožica gdje se očekuje da će se naići na nove neistražene fizičke pojave u svezi s kvantnim ograničavajućim efektima. (Slika 4.5. prikazuje mehaničko svojstvo savitljivosti kod nanožica)



**Slika 4.5.** Demonstracija savitljivosti nanožica. [10]

### 4.3. MEMS/NEMS – uređaji i primjena

Mikroelektromehanički sustavi (MEMS) su odigrali ključne uloge u brojnim važnim područjima, na primjer u prijevozu, komunikaciji, automatiziranoj proizvodnji, nadgledanju okoliša, zdravstvenoj zaštiti, obrambenim sustavima i širokom rasponu potrošačke proizvodnje. MEMS su izuzetno sitni, ali nude izvrsne karakteristike kao što su vrlo mala veličina, masa i mali gubitak snage, te poboljšanje brzine i preciznosti u odnosu na njihove makroskopske kolege. Tehnika izrade *integriranih krugova* (IC) je primarna tehnika koja je omogućavala MEMS osim nekoliko posebnih tehnika graviranja, metalizacije i montaže. Mikroproizvodnja pruža snažan alat za skupnu obradu i minijaturizaciju elektromehaničkih uređaja i sustava u dimenzijskom mjerilu koji nije ostvariv uz konvencionalne tehnike obrade. Kako IC proizvodna tehnologija i dalje napreduje prema submikrometarskim i nanometarskim veličinama, različiti nanoelektromehanički sustavi (NEMS) mogu biti zamišljeni u predvidivoj budućnosti. Mehanički uređaji i sustavi u nanomjerilu s integriranom nanoelektronikom će otvoriti velik broj novih eksploracijskih istraživanja u područjima znanosti i inženjeringa. [1]

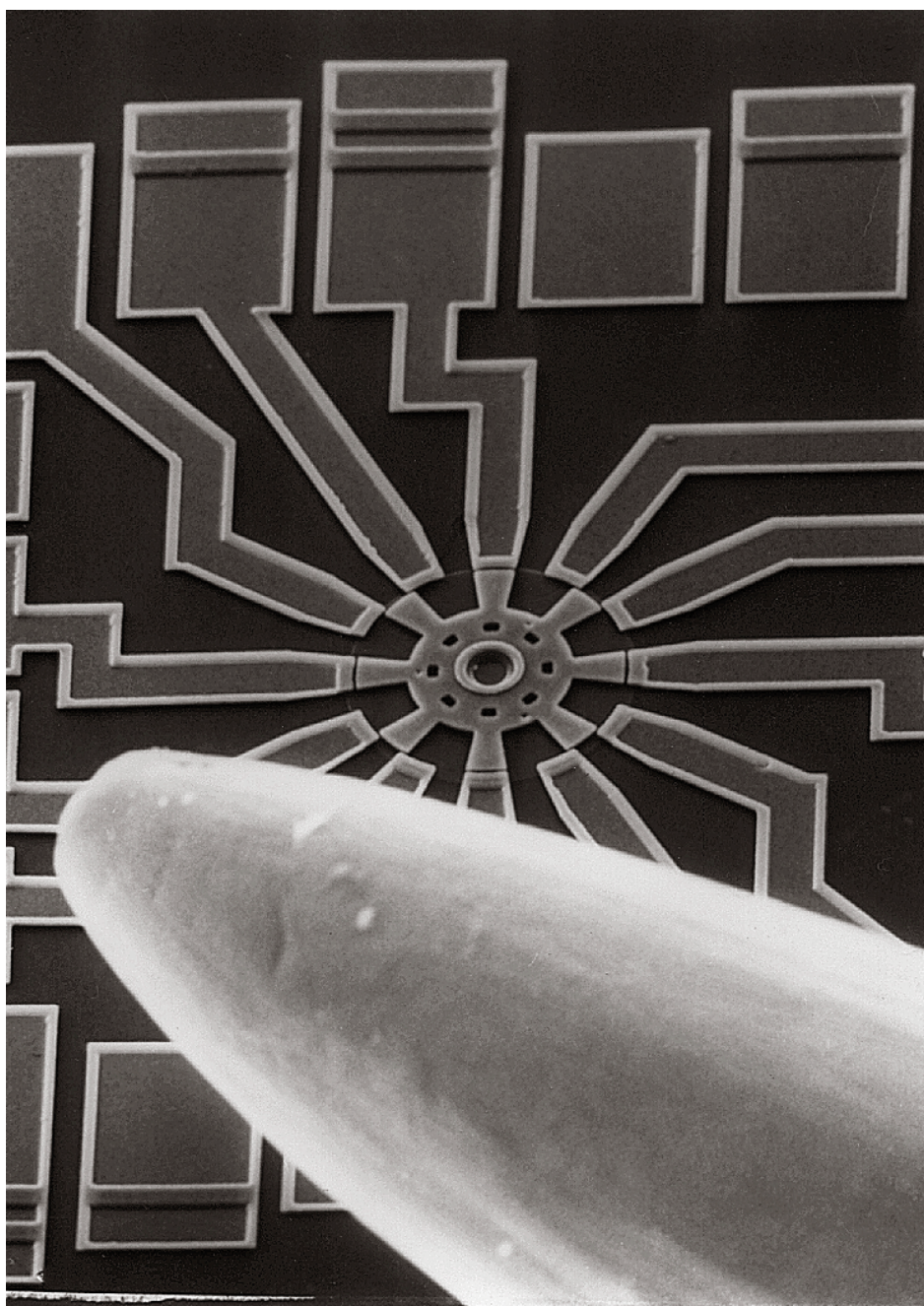
NEMS će najvjerojatnije poslužiti kao tehnika koja će omogućiti spajanje inženjeringa sa životnom znanosti na način na koji je trenutno neizvediv s alatima i tehnikama u mikroskali. MEMS je primijenjen na širok raspon područja. Preko stotinu mikrouređaja razvilo se za specifične primjene. Stoga je jako teško dati pregled koji pokriva svaki aspekt na tu temu. Primjeri mikrostruktura s dimenzijama na submikrometarskoj razini predstavljeni su s proizvodnjom tehnologija za buduće NEMS primjene. Iako je MEMS iskusio značajan rast tijekom posljednjih desetljeća, mnogi izazovi i dalje ostaju. [2]

U raznim uvjetima rada, ti izazovi mogu biti grupirani u tri opće kategorije; (1) izazovi izrade (2) izazovi pakiranja (3) izazovi primjene. Izazovi u tim područjima će u velikom mjerilu utvrditi komercijalni uspjeh određenih MEMS uređaja kako u tehničkim tako i u gospodarskim uvjetima. [1]

Mikroelektromehanički sustavi imaju povijest istraživanja i razvoja koja obuhvaćaju i nekoliko desetljeća. Osim tradicionalno mikroproizvedenih osjetila i pobuđivača, polje pokriva mikromehaničke komponente i sustave integrirane ili sastavljene s mikroelektronikom na istoj podlozi ili paketu čime se postižu funkcionalni sustavi visokokvalitetnih karakteristika. Razvoj MEMS-a zahtjeva odgovarajuće tehnike

produkcije kako bi se omogućilo definiranje malih geometrija, precizna kontrola dimenzija, fleksibilnost konstrukcije, kombiniranje s mikroelektronikom, ponovljivost, pouzdanost, visoka količina i mala cijena. Tehnika izrade integriranih krugova (IC) zadovoljava sve od gore navedenih kriterija i primarna je tehnika izrade MEMS-a. [1]

Većina MEMS uređaja ima duljinu ili širinu u rasponu od mikrometra do nekoliko stotina mikrometara s debljinom stijenke od submikrometra do desetak mikrometara, ovisno o tehnikama proizvodnje koje su primijenjene. Slika 4.6. prikazuje SEM mikrograf mikroelektromehaničkog motora razvijenog u kasnim 1980-tim. [1]

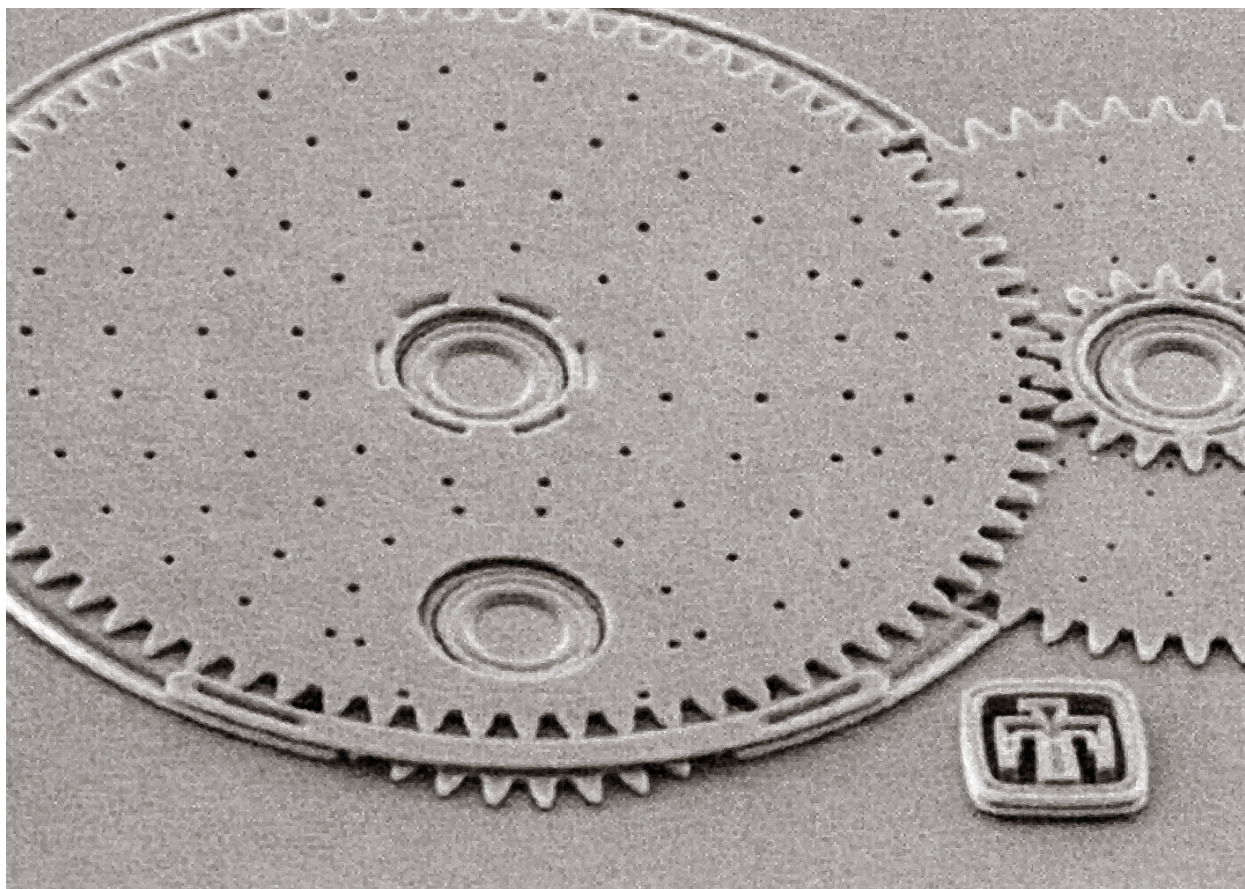


**Slika 4.6.** Mikroelektromehanički motor razvijen u kasnim 1980-tim. [1]



Tehnika mikrooblikovanja, polisilicijske površine je korištena za proizvodnju tog mikromotora s kojom se postigao promjer od 150  $\mu\text{m}$  i visina veličine jednog mikrometra. Vrh sonde je također prikazan mikrografom za usporedbu veličine. Ovaj primjer uređaja, i drugi slični njemu, pokazao je što MEMS tehnologija može ostvariti obradom u mikromjerilu kroz neko vrijeme i poslužiti kao indikator snažne tehnike za daljnji razvoj MEMS-a. Polje je prošireno uvelike posljednjih godina zajedno s brzim napretkom tehnologije. [1]

Slika 4.7., na primjer, pokazuje mikrozupčanike proizvedene sredinom 1990-ih pomoću tehnologije mikroobrade peteroslojne polisilicijske površine.



**Slika 4.7.** Mikrozupčanici proizvedeni tehnikom mikroobrade peteroslojne polisilicijske površine. [1]

Ovaj uređaj predstavlja jedan od najnaprednijih procesa mikroobrade površina koji su se razvili do danas. Može se zamisliti širok raspon sofisticiranih mikroeletromehaničkih uređaja i sustava koji može biti realiziran kroz primjenu takvih tehnologija u budućnosti.

#### 4.3.1. MEMS uređaji i aplikacije

MEMS uređaji imaju ključnu ulogu u mnogim područjima razvoja. Mikroproizvedena osjetila, pobuđivala i elektronika su najkritičnije komponente u sastavljanju kompletnog sustava za određenu funkciju. Mikroosjetila i pobuđivači mogu biti proizvedeni različitim tehnologijama mikroobrade. (Slika 4.10. predstavlja neke primjere MEMS-a) [1]

##### 4.3.1.1. Osjetila tlaka

Osjetila tlaka (primjer, slika 4.8.) jedan su od najraširenijih uređaja izrađenih tehnikom mikrooblikovanja silicija koji su postali uspješni komercijalni proizvodi. Uređaji su naširoko korišteni u razne industrijske i biomedicinske svrhe. Osjetila mogu biti temeljeni na piezoelektričnim, piezootpornim, kapacitivnim i rezonantnim osjetnim mehanizmima. Tehnike mikrooblikovanja unutar silicijske podloge i mikrooblikovanje površine rabe se za složenu proizvodnju osjetila, čime se postiže minijaturizacija veličine i male cijene. [1]



Slika 4.8. Osjetila tlaka. [11]

##### 4.3.1.2. Inercijska osjetila [1] [2]

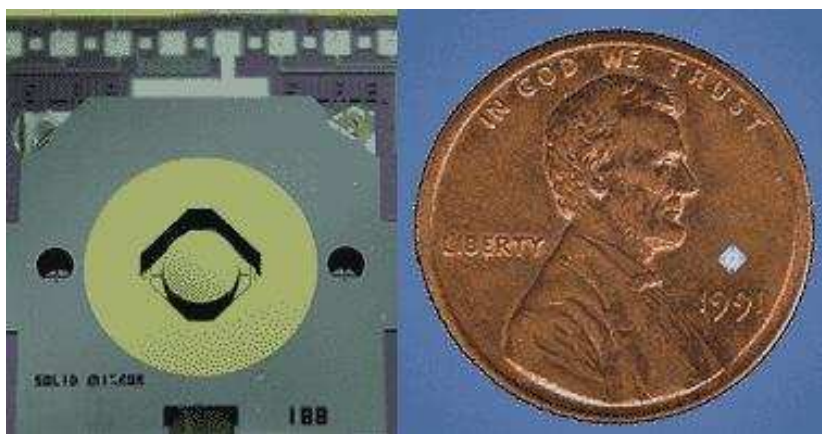
Mikrooblikovana inercijska osjetila sastoje se od akcelerometra i giroskopa. Ovi uređaji su jedni od važnijih vrsta MEMS osjetila na osnovi silicija koji su se uspješno komercijalizirali. MEMS akcelerometri sami imaju drugi najveći volumen prodaje nakon osjetila tlaka. Od giroskopa se očekuje do dostignu slični volumen prodaje u skoroj budućnosti. Akcelerometri imaju široku primjenu, uključujući aplikacije za sigurnosni sustav kod automobila, aktivnog ovjesa i kontrole stabilnosti, biomedicinskih primjena za praćenje aktivnosti i brojnim potrošačkim proizvodima, kao što su ekrani sa

montirnom glavom, kamere, trodimenzionalni miševi, itd. Visoka osjetljivost akcelerometara je odlučujuća za provedbu samoorijentacije i sustava navođenja.

Giroskop je drugi tip inercijskih osjetila koji mjere stopu ili kut rotacije. Uređaji se mogu koristiti zajedno s akcelerometrima kako bi pružili važne informacije u inercijskom sustavu navigacije. Giroskopi su isto korisni u primjenama kao što su stabilizacija vožnje automobila i detekcija preokretanja, stabilizacija videokamera, virtualne stvarnosti, itd. Inercijska osjetila proizvedena tehnikom mikrooblikovanja mogu postići smanjene dimenzija, mase i cijene, od kojih su sve izrazito važne za potrošačke svrhe. Važnije, ta osjetila mogu biti integrirana s mikroelektroničkim sklopovima kako bi se postigao funkcionalni mikrosustav s visokim performansama.

#### 4.3.1.3. Optički MEMS [1]

Mikrooblikovanje površina služilo je kao ključ za omogućavanje tehnika za realizaciju mikroelektromehaničkih optičkih uređaja koji su imali različitu primjenu u rasponu od sofisticiranih ekrana za prikaz vizualne informacije i telekomunikaciju optičkim vlaknima do čitanja bar koda. Većina postojećih optičkih sustava izrađuje se pomoću konvencionalnih optičkih komponenata, koje pate od pozamašanih veličina, visoke cijene, velike potrošnje energije, pitanja loše učinkovitosti i pouzdanosti. MEMS tehnologija je obećavajuća za proizvodnju manjih, pouzdanijih, jeftinijih optičkih komponenti koji će revolucionizirati konvencionalne optičke sustave. (Primjer optičkog MEMS-a i njegove veličine, slika 4.9.)



**Slika 4.9.** Lijeva slika prikazuje optički (MEMS) prekidač za mreže optičkih vlakana; desna slika demonstrira njegovu dimenziju s obzirom na kovanicu od jednog centa. [12]



"Visual Display". Rani MEMS uređaji uspješno korišteni za različite aplikacije prikaza su digitalni mikrozrcalni uređaji (DMD) tvrtke *Texas Instruments*. DMD tehnologija može postići veću učinkovitost u smislu rezolucije, svjetline, omjera kontrasta i konvergencije konvencionalnih katodnih cijevi i vrlo važna je za digitalne visoko definicijske televizijske programe.

Precizne optičke platforme. Rastuća optička komunikacija i industrija mjerenja zahtijeva niske cijene, visoke performanse optoelektroničnih modula, kao što su laser-vlakno spojnice, skeneri, interferometri, itd. Precizno poravnavanje i mogućnost pobuđivanja optičkih komponenti, kao što su ogledala, mreže i leće s dovoljnom točnosti su kritične za visoke performanse optičkih primjena. Mikrooblikovanje, međutim, pruža važnu tehnologiju, čime omogućava da se pokretne optičke komponente proizvode na silicijskim podlogama. Pomicanje visokopreciznih komponenti se može postići kroz elektrostatsko pobuđivanje.

#### 4.3.1.4. Bežični MEMS [1] [2]

Sve veća potražnja za datostima bežične komunikacije, kao što su mobiteli i bežična telefonija, bežične mreže podataka, dvosmjerno pozivanje, sustavi globalnog pozicioniranja, itd., stvara sve veći interes u gradnji minijaturnih bežičnih transivera (odašiljač + prijamnik) sa više nego standardnim sposobnostima. Takvi transiveri će uvelike poboljšati praktičnost i dostupnost različitih bežičnih usluga neovisno o zemljopisnoj lokaciji. MEMS tehnologija, međutim, nudi potencijalno rješenje za integraciju tih diskretnih komponenti na silicijske podloge s mikroelektronikom, postižući smanjenje veličine za nekoliko redova veličine. Dakle, očekuje se da će postati tehnologija koja će u konačnici omogućiti minijaturizaciju radio transivera za buduću bežičnu komunikaciju.



**Slika 4.10.** Primjeri MEMS-a: lijevo je prikazana glava za toplinsko inkjet printanje; desno je prikazan senzor mirisa. [11]

#### 4.3.2. NEMS uređaji i aplikacije [1] [2]

Za razliku od njihovih "kolega" u mikromjerilu, nanoelektromehanički sustavi (NEMS) izrađeni su od elektromehaničkih uređaja koji imaju kritične strukturne dimenzije na razini submikrometra. Ovi uređaji su privlačni za uporabu tamo gdje struktura vrlo male mase pruža bitnu funkcionalnost, kao što su osjetila sile, kemijska osjetila, biološka osjetila i rezonatori ultravisokih frekvencija.

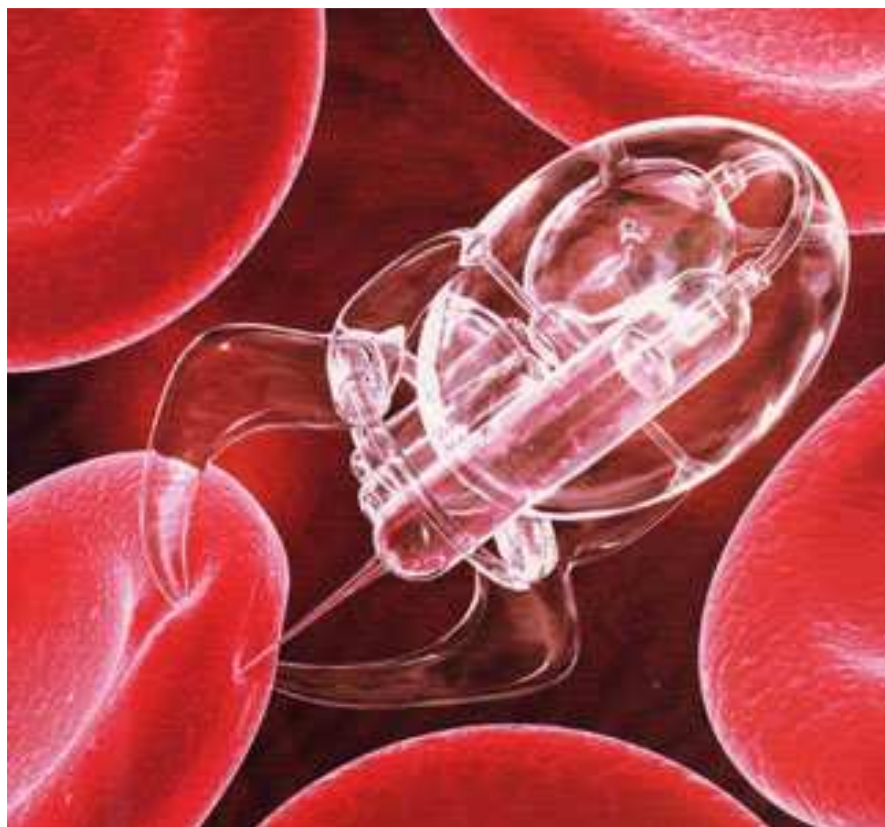
NEMS proizvodni procesi mogu biti kategorizirani prema dva pristupa koja se koriste za stvaranje strukture. *Top-down* pristup koristit će submikrometarske litografske tehnike koje proizvode strukturne uređaje iz rasutih materijala ili tankih filmova ili gustih podloga. *Bottom-up* pristup uključuje proizvodnju nanostupanjskih uređaja skoro na isti način kako priroda konstruira objekte, sekvencijalnom montažom koristeći atomske i molekulske gradbene blokove. Mnogi se bore da *bottom-up* pristup na kraju zadominira proizvodnjom NEMS-a, dok se trenutno najveći dio funkcionalnih NEMS uređaja izrađuje korištenjem *top-down* tehnike koja kombinira postojeće procesne tehnologije, kao što su litografija e-snopom, te kemijsko graviranje.

*Top-down* pristup čini integraciju s mikrostupanjskim pakiranjem relativno direktnim, jer značajna je razlika između nanostupanjskih i mikrostupanjskih koraka obrade. Većim dijelom, NEMS tehnologija je još uvijek u početnom stadiju razvoja. Tehnički izazovi koji se odnose na proizvodnju i pakiranje će zahtijevati inovativna rješenja prije nego takvi uređaji dosegnu značajniji komercijalni učinak. Ipak, NEMS uređaji se već koriste za precizna mjerenja, omogućavajući istraživačima da ispituju svojstva tvari na nanoskopskoj razini. Bez obzira na to hoće li NEMS imati utjecaj na komercijalni sektor ili ne, bez sumnje će dokazati da su korisna platforma za razne eksperimente i znanstvena otkrića na poljima od fizike do biologije.

#### **4.4. Terapijska nanotehnologija [1] [4] [8]**

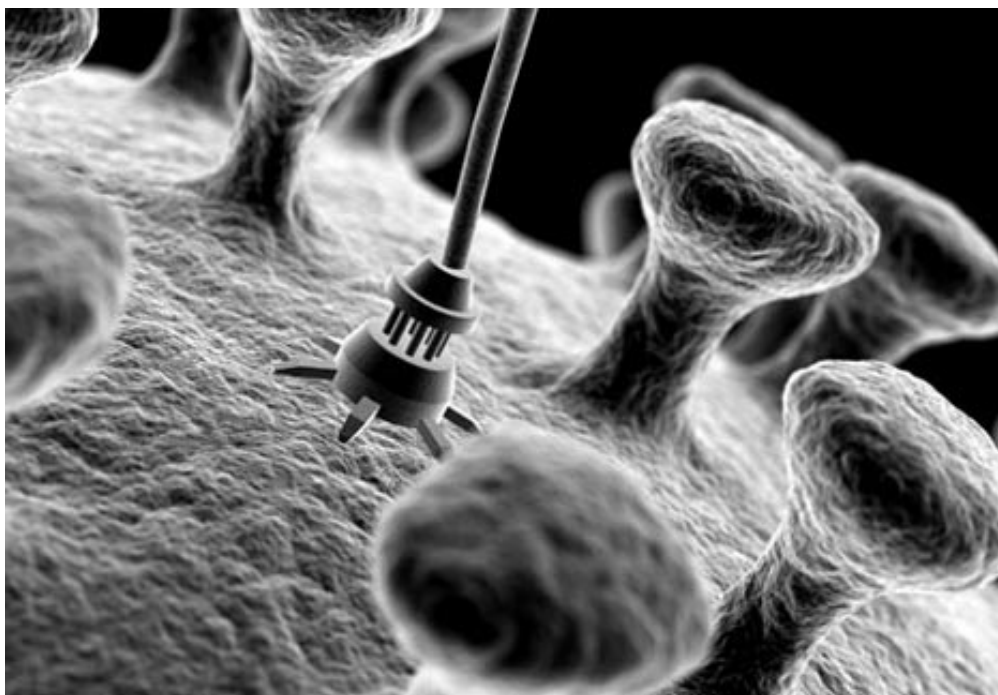
Terapijska nanotehnologija nudi minimalno invazivne terapije s visokom gustoćom funkcija koncentriranih u maloj količini (volumenu) - značajke koje mogu smanjiti degeneracije i smrtnost pacijenta. Multifunkcionalnost je obilježje nanoterapeutskih uređaja u nastajanju i multifunkcionalnost može dopustiti da nanoterapeutski uređaji

obavljaju više radnih procesa, svaka funkcionalna komponenta pridonosi jednom ili više potprograma nanouređaja tako da, zbirno gledano, suma potprograma na uvjerljiv način izvodi proces rada. Najjednostavniji nanoterapeutske potprogrami uključuju ciljanje na mjestima bolesti, raspršivanje izmjerenih doza lijekova (ili bioaktivnih smjesa), otkrivanje rezidualne bolesti nakon terapija i komunikacija sa samim operaterom uređaja. (Slika 4.11. prikazuje primjer nanouređaja za cijepljenje)



**Slika 4.11.** Cijepljenje unutar organizma pomoću medicinskih nanouređaja. [6]

Širenje nanoterapija će tako zamagliti granice između medicinskih uređaja i tradicionalnih lijekova. Skup terapijskih nanouređaja općenito iskorištava ili svojstva samomontaže (bio)materijala ili tehnike kemoselektivne biokonjugacije ili pak oboje. S obzirom na kompleksnost, sastav i nužnost, njihova točna kemijska i strukturna definicija je jako važna za samu prirodu nanoterapije, jer cijene njihove robe mogu premašiti cijenu već ionako skupe biologije.



**Slika 4.12.** Primjer djelovanja nanouređaja na stanice bolesti. [4]

Rani terapijski nanouređaji će vjerojatno biti primijenjeni kod bolesti koje pokazuju veliko nezadovoljavanje potreba pacijenata (rak i kardiovaskularne bolesti), dok će primjene na druge bolesti morati pričekati usavršavanje nanoterapeutskog dizajna i montažne protokole (Slika 4.12. daje primjer djelovanja nanouređaja na stanicu bolesti). Uređaji su integrirane funkcionalne strukture, a ne mješavine materijala. Općenito, dizajn nanouređaja je sličan dizajnu drugih inženjerskih struktura, pod uvjetom da imaju posebna svojstva materijala (odnosi se na njihove nanostupanjske aspekte kao što su kvantne, električne, mehaničke, biološke osobine, itd.), kao i njihov utjecaj na terapiju. Terapija može komunicirati s pacijentima na više razina, u rasponu od organske do molekularne, ali je razumno očekivati da će većina nanoterapija komunicirati s pacijentima na nanostupnju do određene mjere.

Tablica 4.1. Karakteristike nanobioloških uređaja i terapijskih platformi. [1]

<b>A) Karakteristike svih nanobioloških uređaja</b>
Biološke molekule moraju zadržati funkciju.
Funkcija uređaja je rezultat sume aktivnosti komponenata uređaja.
Relativna organizacija komponenta uređaja određuje funkciju uređaja.
Funkcija uređaja može biti "nikad viđena" u biološkom svijetu.
<b>B) Poželjne karakteristike terapijskih platformi</b>
Terapeutika bi trebala biti minimalno invazivna.
Terapeutika bi trebala imati mogućnost za ciljanje mjesta bolesti.
Terapeutika bi trebala biti u mogućnosti da nađe lokacije bolesti kako bi se: <ul style="list-style-type: none"> <li>- Izvijestilo o stanju bolesti liječnicima.</li> <li>- Primijenili određeni terapijski postupci.</li> </ul>
Terapijske funkcije bi trebale biti segregirane u standardizirane module.
Moduli bi trebali biti međusobno zamjenjivi u svrhu podešavanja terapijskih funkcija.

#### 4.4.1. Korist i opseg terapijskih nanouređaja

Terapijska nanotehnologija će biti korisna, naravno, kada biologija stanja bolesti bude pogodna za intervencije nanostupnjevima. Dok je nekoliko bolesti i fizioloških uvjeta (rak, cijepljenje, kardiovaskularne bolesti, itd.) dostupno tek posebnim nanostupanjskim intervencijama, neki nanotehnološki pristupi bi, s druge strane, trebali biti šire primjenjivi. Kao što je to bio slučaj s uvođenjem rekombinantnih proteinskih terapija posljednjih 20 godina. Nanoterapija može predstavljati regulatorne i farmakoeconomične izazove iz dva razloga, naime posve su nova tehnologija i cijena njihove robe je izuzetno visoka.

#### 4.4.2. Primjena za nanoterapijske uređaje

Nanoterapijski uređaji su novost. Terapije u nastajanju sadrže svojstva koja nisu u potpunosti shvaćena ili predvidljiva. Nanoterapija, dakle, mora biti opravdana na najmanje dvije razine. Priroda terapijskih zadataka i stanje trenutnih nanostupanjskih tehnologija materijala čine trgovanje biološkim makromolekulama nezaobilaznim za mnoge nanoterapije. Proteini, na primjer, obično su znatno skuplji od malih molekula terapeutika, precizne nanostrukture koje sadrže bjelančevine će biti još skuplje.

Nanoterapija mora opravdati svoje visoke troškove. Drugo, kao novi terapijski načini, nanoterapija može nositi znatno veće rizike od onih povezanih s više konvencionalnim terapijama. Skupi, djelomično novi, kao što su nanobiotehnološki terapijski uređaji će najvjerojatnije biti prihvaćeni za liječenje, uz uvjet da su ne samo dostupni za intervencije u nanostupanjevima, već i osposobljeni za suzbijanje postojećih terapijskih metoda koji imaju nedostataka i izazivaju veći stupanj degeneracije i povećavaju stopu smrtnosti kod pacijenata. Najveću primjenu nanoterapija je za sada našla kod liječenja raka i kardiovaskularnih bolesti, a kao treće područje primjene je modeliranje imunskih reakcija i cijepljenja.

#### 4.4.3. Prepreke u praksi i razvijanju terapijskih nanouređaja

Nastojanje da se proizvedu nanostupanjski terapijski uređaji je vrlo interdisciplinarno. Dotiče se mnogobrojnih osnovnih disciplina, obuhvaća elemente fiziologije, biotehnologije, biokonjuktivne kemije, elektrotehnike, materijala i znanosti. Očito, ovo širok spektar znanja onemogućuje da itko od istraživača zagospodari u potpunosti. Širina znanja predstavlja samo jednu od glavnih prepreka za ulazak u polje. Ostali izazovi uključuju krutu složenost biologije, moda u kojoj biolozi drže i distribuiraju informacije i kulturne razlike između inženjera i bioloških znanstvenika. Tradicionalni pristup za obuku biomedicinskih inženjera je treniranje konvencionalnog inženjera s površnim znanjem biologije. Ovo "*prije svega inženjer*" model biomedicinskog inženjerstva je bilo razumno uspješno u više grana (ortopediji, tehnologija mentalnih slika, itd.), ali se čini malo vjerojatno da će na kraju biti dovoljan za zahtjevnu praksu kod nanoterapijskih uređaja.

Bitna uloga biologije je da dođe do uspjeha na spomenutom polju, jer je sofisticiranu nanoterapiju gotovo nemoguće konstruirati bez dubokog poznavanja biologije. Razuman argument može biti da će uspješni inženjering terapijske nanostrukture zahtijevati intenzivni fokus na biologiju i površno poznavanje inženjerskog znanja ("*primarno biolog*" pristup, za razliku od povijesno prevladavajućeg "*prvenstveno inženjer*" pristupa).

Izgleda da današnje iskustvo pokazuje, da je bitna biološka komponenta obuke jednostavno neizbježna ako smo odlučili provesti realizaciju golemog potencijala nanotehnologije u ljudskoj terapiji.

#### **4.5. Mikro/nanotribologija [1] [5]**

AFM i mikroskopi sile trenja (FFM, e. Friction Force Microscope) se koriste za proučavanje različitih triboloških fenomena, koji uključuju grubost površina, adheziju, trenje, grebanje, habanje, udubine, otkrivanje prijenosa materijala i granično podmazivanje. Ustanovljeno je da čak i u slučaju kada nema trošenja (nema mjerljive deformacije površine pomoću AFM) mogu postojati značajne promjene u površinskim potencijalima unutar oznake trošenja što je korisno za proučavanje pokazivača trošenja. Direktnost trenja se promatra u mikro i makro mjerilu proizlazeći iz hrapavosti površine i površinske pripremljenosti. Mikrostupanjsko trenje je općenito manje od makrotrenja, jer je manje doprinosa rovanja u mikrostupanjskim mjerenjima. Proučavan je mehanizam uklanjanja materijala u mikromjerilu. Evolucija trošenja također je proučavana koristeći AFM. Pronađeno je da se trošenje inicira na nanoogrebotinama.

Za klizna sučelja zahtijeva se blizu-nule trenje i habanje, kontaktna naprezanja bi trebala biti ispod tvrdoće najmekšeg materijala kako bi se smanjila plastična deformacija i površina treba biti bez nanoogrebotina. Pokazatelji trošenja mogu biti otkriveni u ranim fazama trošenja pomoću potencijalnih površinskih mjerenja. Detekcija prijenosa materijala na nanostupanju je moguće s AFM. Karakterizacija površina originalnih pozicija lokalnih deformacija materijala i tankih prevlaka može biti provedeno pomoću vučne faze unutar jednog AFM-a. Proučavanje granica podmazivanja može biti provedena koristeći AFM. Kemijski spojeni podmazivi filmovi i samo-montirani monoslojevi su superiorni u otpornost na trenje i habanje. Za kemijski spojene

podmazive filmove, apsorpcija vode, formiranje meniska i njegove promijene tijekom klizanja, viskoznosti i svojstva površine igraju važnu ulogu kod trenja, adhezije i trajnosti tih filmova. Kod mikroskopa s akustičkim pretraživanjem (SAM, e. scanning acoustic microscope), njihov mehanizam trenja je objasnio takozvani "molekularna opruga" model. Aparati za snagu površine (SFA, e. surface forces apparatus), STM, mikroskopi sile atoma i trenja (AFM i FFM) se široko koriste u mikro/nanotribološkim istraživanjima. Tipični operativni parametri su uspoređeni u tablici 4.2.

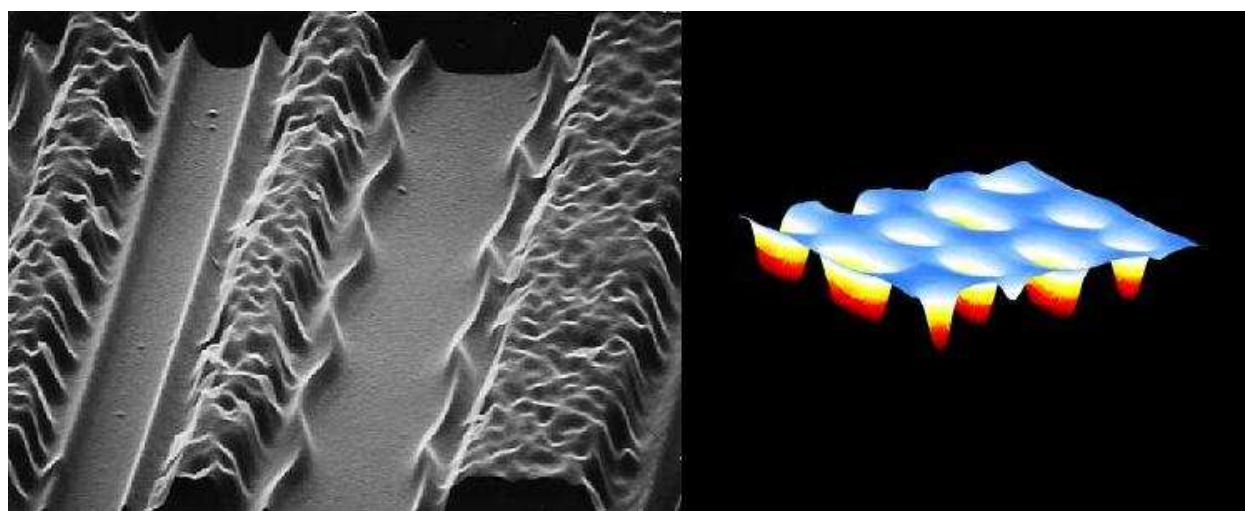
Tablica 4.2. Operativni parametri SFA, STM i AFM/FFM mikroskopa. [1]

Operacijski parametar	SFA	STM*	AFM / FFM
<b>Radijus vrha</b>	oko 10 mm	5 – 100 nm	5 – 100 nm
<b>Radijus kontaktne zone</b>	10 – 40 $\mu\text{m}$	N / A	0,05 – 0,5 nm
<b>Normalno opterećenje</b>	10 – 100 mN	N / A	< 0,1 nN – 500 nN
<b>Klizni brzinski vektor</b>	0,001 – 100 $\mu\text{m/s}$	0,02 – 200 $\mu\text{m/s}$ (veličina skeniranja oko 1 nm $\times$ 1 nm do 125 $\mu\text{m}$ $\times$ 125 $\mu\text{m}$ ; učestalost skeniranja < 1 – 122 Hz)	0,02 – 200 $\mu\text{m/s}$ (veličina skeniranja oko 1 nm $\times$ 1 nm do 125 $\mu\text{m}$ $\times$ 125 $\mu\text{m}$ ; učestalost skeniranja < 1 – 122 Hz)
<b>Ograničenja uzorka</b>	Tipično atomski glatka površina optičko prozirnih minerala; Neprozirna keramika glatke površine također se može koristiti	Električki vodljivi uzorci	N / A
*Mogu se koristiti samo za prikaz u atomskom mjerilu			

SFA je razvijen u 1968. i obično se koristi za istraživanje statičkih i dinamičkih svojstva tankih molekularnih filmova spojenih u sendvič između dvije molekularno glatke površine. STM, razvijen je u 1981., omogućuje snimanje električki vodljivih površina s atomskom rezolucijom te je bio korišten za snimanje čiste površine kao i mazivnih molekula.



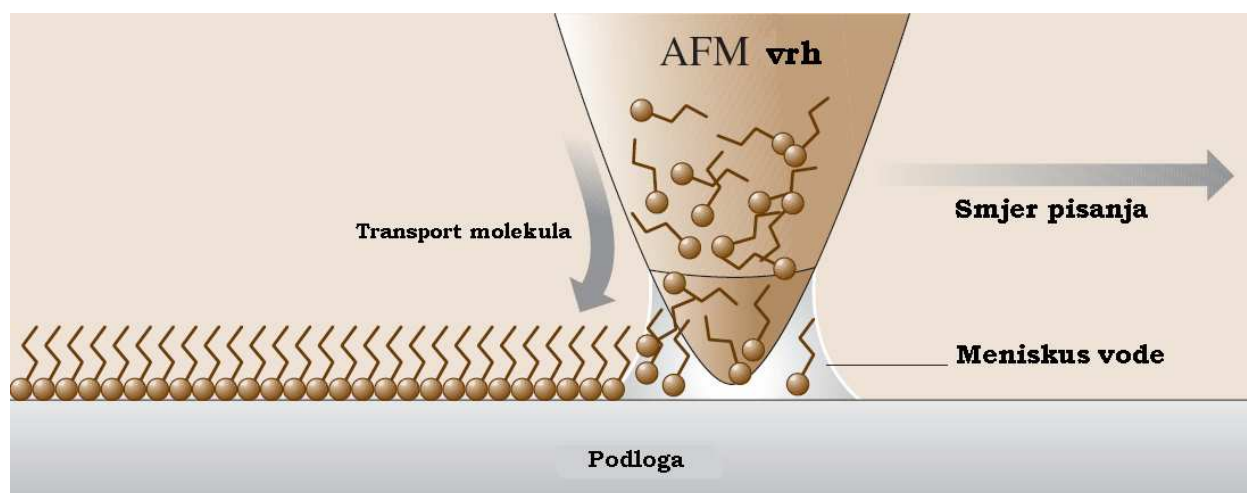
Uvođenje u mikroskope snage atoma, 1985. daje metodu za mjerenje ultra-malih snaga između vrha sonde i inženjerske (elektro provodljive ili izolacijske) površine te je korišten za topografska mjerenja površina u nanomjerilu kao i za mjerenja adhezije i elektrostatske snage. Naknadne izmjene AFM-a su dovele do razvoja i mikroskopa sile trenja (FFM) dizajniranih za istraživanja trenja atomskih i mikro razmjera. Ovaj instrument mjeri silu u smjeru skeniranja. AFM se također koristi i u istraživanju ogrebotina, trošenja, udubina, detekcije prijenosa materijala, granica podmazivanja, izrade i obrade. (Slika 4.12. prikazuje primjer upotrebe AFM mikroskopa)



**Slika 4.13.** Primjer upotrebe AFM mikroskopa za prikaz površine kod optičkih diskova. [5]

U međuvremenu, značajan napredak u razumijevanju osnovnih prirodnih veza i interakcije materijala u kombinaciji sa napretkom u računalnom modeliranju i metodama simulacije je dozvolio teorijske studije složenih interferencijskih pojava sa visokom rezolucijom u prostoru i vremenu. Takve simulacije pružaju uvid na atomskom razmjeru u energetiku, strukture, dinamiku, termodinamiku, transport i aspekte reologije triboloških procesa. Istraživanje habanja, grebanja i udubina na nanostupanju koristeći AFM mogu pružiti uvide u mehanizme oštećivanja kod materijala (Slika 4.14. daje primjer korištenja AFM mikroskopa kod nanolitografske tehnike). Koeficijenti trenja, stope habanja i mehanička svojstva kao što je tvrdoća različiti su u nanomjerilu i u makromjerilu; općenito, koeficijenti trenja i stope trošenja na mikro i nanorazini su manji, dok je tvrdoća veća. Stoga, mikro/nanotribološka istraživanja mogu pomoći definirati režime za ultra-malo trenje i trošenje u "blizini-nule".

Ova istraživanja također pružaju uvid u atomsko podrijetlo adhezije, trenja, habanja i mehanizama podmazivanja.



**Slika 4.14.** Shematski prikaz upotrebe AFM mikroskopa kod nanolitografske tehnike. [1]

## 5. DRUŠTVENO - ETIČKE IMPLIKACIJE [1] [3]

Nanotehnologija će imati vrlo široku primjenu u svim poljima strojarstva, tako da će kao takva biti svojevrsni impuls socijalnih učinaka unutar drugih tehnologija. Tu se nalazi posebno veliki potencijal, posebice u kombinaciji sa druga tri snažna trenda - biotehnologijom, informacijskom tehnologijom i kognitivnom znanošću - temeljeno na prirodnom spoju materijala na nanostupnju. Tehnologijska konvergencija naglašava takve postojeće probleme kao što su liječenje osoba s invaliditetom, komunikacijski kvarovi, ekonomska stagnacija i prijetnje nacionalnoj sigurnosti. Nanotehnologija možda može sama povećati karakteristična etička i društvena pitanja u budućnosti, ali za bilo kakve detaljnije rasprave javnost je u ovom trenutku još uvijek neupućena, te ne postoji čvrsta kritička osnova u okviru socijalnih znanosti. Nadalje bit će važno da se integriraju društvene i etičke studije u nanotehnologijska istraživanja u njihovima samim počecima. Socijalna i ekonomska znanstvena istraživanja mogu pomoći proizvođačima i vladama da donesu prave odluke kada se uvode nove tehnologije, maksimalizirajući njihovu "empatijsku naknadu" za ljudska bića. Uz to, tehnički kompetentna istraživanja za društvene implikacije nanotehnologije će pomoći dati politici i javnosti realnu sliku bez "vječnog nadanja" ili nerazumnog straha.

Značenje nanotehnologije ovisi uglavnom o tome kako se njen razvoj odnosi na šire trendove u svijetu, međutim, svjetski trendovi današnjice nisu u stanju prihvatiti ovaj zahtjev nanotehnologije kao jednu od svojih ključnih točaka, jer povećana ulaganja na području medicinskih istraživanja otvoreno prijeti usporenju napretka u mikroelektronici. Dobro ustrojena socijalno-znanstvena objašnjenja za nemoralno ponašanje - kao što su učenje, prihvaćanje, kontrola i teorije subkulture - može nam pomoći da shvatimo moguće buduće slučajeve nanotehnologije u industrijama. Etika i socijalne implikacije su uglavnom pitanja socijalne percepcije i interesa javnosti za nanotehnologiju koja je još uvijek u ranim fazama razvoja. Društvene znanosti sada mogu početi istraživati njezine utjecaje odvijanja u svim sektorima ekonomije, u većini sfera života i u kratkoročnoj i dugoročnoj vremenskoj skali. Znanost i inženjerstvo su tek počeli istraživati potencijal za otkrivanje i kreativnost u nanomjerilu, ali već neki neumjereni glasovi prizivaju vlade na restrikcije ili potpunu zabranu nanotehnologije. Međutim, čini se kako bi takav čin bio preuranjen, jer se tek počelo ispitivati što je to tehnički praktično, te što u realnom svijetu primjene nanotehnologije možemo imati.

Čini se da neki pisci u popularnom tisku tretiraju nanotehnologiju kao novu vrstu Frankenštajnovog čudovišta, no važno je napomenuti kako biološke znanosti još uvijek nisu u mogućnosti stvoriti takvo čudovište, gotovo dva stoljeća nakon literarne sablasti proizišle iz pera Mary Shelly.

Za kraj se navode primjeri mogućih primjena nanotehnologije predloženi od strane sudionika radionica iz različitih sektora gospodarstva i sfera života:

- Učinkovitije komponente za industriju poluvodiča, kao što su integrirani sklopovi koji sadrže tranzistore pripremljene od ugljikovih nanocjevčica.
- Nanostrukturirani katalizatori u kemijskoj industriji i učinkovitiji pretvarači za obradu zagađenja automobilskih ispušnih ventila i ostalih izgaranja.
- Lakši i jači nanomaterijali koji bi omogućili sigurniji i efikasniji transport vozila, uključujući sustave automobila, zrakoplova i vlakova.
- Poboljšani lijekovi sa značajkama kao što je programirana dostava do željenog cilja kao što su tumori i mogućnost korištenja tvari koje nisu topive u vodi kao lijekovi.
- Ekonomični i pouzdani filtri za dekontaminaciju vode, desalinizaciju vode, dekontaminaciju industrijskih zagađivača.
- Učinkovitija pretvorba solarne energije, a time smanjenje trenutnog oslanjanja na naftu što nudi alternativu nuklearnim izvorima za budućnost strujnih potreba.
- Učinkovite ćelije baterija i sustavi spremanja vodika, koje bi dovele do manjeg zagađivanja automobila, kamiona i autobusa.
- Izdržljivi kompozitni materijali, kao što su nanočesticama-ojačani polimeri, dizajnirani za optimalne performanse u određenim uvjetima sa smanjenjem otpada i daljnjim trajanjem životnog vijeka.
- Molekulno proizvedena biorazgrađiva gnojiva i insekticidi dizajnirani za poljoprivredu.
- Revolucionarno pokretanje vozila s visokim okretnim momentom, nezagađujući, ali snažni motori s niskim elektroenergetskim potrebama kako bi se konačno mogla ostvariti obećanja o istraživanju svemira.
- Nanostupanjske komponente u osjetilnim sustavima koji mogu brzo detektirati i identificirati zagađivače i bolesti organizama kao i kemijski ili biološki detektori kako bi se omogućilo brzo i odgovarajuće medicinsko liječenje ili sigurnost.

- Premazi koji će običnim materijalima dati izvanredna svojstva kao što su samočišćenje prozorskih stakala i arhitektonske vanjske površine koje reflektiraju toplinu.

Predočena mišljenja znanstvenika i inženjera u okviru ovih i nekih drugih, sličnih primjena nanotehnologije jesu prvenstveno pozitivna, no ona također uzimaju u obzir i visoku cijenu rizika, jer će mnoga etička pitanja pravednosti s vremenom nestati unutar same industrije nanotehnologije. Na primjer, bit će važno ulagati u odgovarajuća jamstva za radnike koji rade na opasnim proizvodnim procesima.

## 6. ZAKLJUČAK

S obzirom da je nanotehnologija jedna od najmlađih znanosti evidentno je kako ona ima još mnogo mjesta za napredovanje. Međutim, jedan od ključnih problema u okviru njenog evolutivnog napretka jest taj što ostale grane znanosti nisu na odgovarajućoj razini i to uvelike usporava razvoj same nanotehnologije. Samim time, još uvijek nije moguće govoriti o ozbiljnim projektima unutar ove "problematike", no već je sada razvidno kako će njena primjena biti širokospektarna, naime danas je ona još uvijek ograničena na laboratorijski prostor i trenutno egzistira isključivo unutar njega. Bitno je naglasiti kako načelo rada nanotehnologije i projektiranje nanotehnoloških uređaja počiva na oponašanju primjera mehanizama iz prirode, što upućuje na činjenicu kako veliku pozornost treba posvetiti upravo samoj prirodi i njenom funkcionalnom "karakteru", jer je posve jasno kako nam ona još mnogo toga ima za ponuditi. Uostalom i sama živa bića su satkana od guste mreže različitih i prirodnih nanouređaja.

Po mom osobnom sudu, nanouređaji u nekakvom svijetu budućnosti bi najveću primjenu trebali imati u medicini iz razloga što nude velike mogućnosti u sprječavanju i liječenju najtežih bolesti (na teoretskoj bazi, nanouređaji bi trebali biti u mogućnosti djelovanja u samom epicentru bolesti, kao što je primjerice razbijanje kancerogenih stanica na ugroženom organu).

Također je i veliko pitanje to kako će proizvodi ove grane znanosti utjecati i na čovjekov okoliš, odnosno na ekologiju u globalu, jer kao što znamo sve ima svoje dvije strane, pa tako i u ovom slučaju postoji potencijalna opasnost od krivog rukovanja i eventualne uporabe u razorne svrhe. No, mislim da je jako bitno ovu naučnu sferu kao i sve ostale, sagledavati, a samim time i razvijati prvenstveno u humanističke svrhe, jer na kraju krajeva ovakve inicijative samo u tom obrascu i imaju puninu svoje primjene.

## 7. LITERATURA

1. Bhushan, B., (ur.), "Springer Handbook of Nanotechnology", Springer (1 edition), U.S.A., 2004.
2. Poole, Ch., P. – Owens, F., J., "Introduction to nanotechnology", Wiley-interscience, U.S.A., 2003.
3. Murphy, C. – Allen, D., "Nanotechnology and the Environment", University of Texas, 2004.
4. <http://www.nanostartech.com/>, 20.06.2008.
5. <http://www.nanoptek.com/>, 21.06.2008.
6. <http://www.csus.edu/>, 20.06.2008.
7. <http://scifipedia.scifi.com/>, 14.06.2008.
8. <http://www.nature.com/>, 18.06.2008.
9. <http://inac.cea.fr/>, 15.06.2008.
10. <http://www.fas.harvard.edu/>, 15.06.2008.
11. <http://www.itri.org.tw/>, 16.06.2008.
12. <http://www.algor.com/>, 16.06.2008.
13. <http://www.haaslti.com/>, 15.06.2008.
14. <http://www.thefreedictionary.com/>, 06.2008.
15. Čatić, I. – Čatić, R., "Englesko-hrvatski rječnik polimerstva", Zagreb, 2002.